F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE

1974

1893

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 1–2

SECŢIA II CHIMIE

1974

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU,
prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar),
conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
Ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XX (XXIV), Fasc. 1–2 1974

Secţia II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

MARIA APOSTOLESCU Compuşi noi cu seleniu în moleculă (I) (rom., rez. engl.) 9

VIOLETA ROTARU, Studiul derivatografic al acidului flavianic (rom., rez. franc.) 15

N. AELENEI, Determinarea durităţii totale a apei prin titrări conductometrice cu complexoni (rom., rez. engl.) 23

RADU Z. TUDOSE şi VIORICA NICU, Stabilirea modelului pentru reacţii chimice necatalitice solid — fluid (franc., rez. rom.) 29

LIVIA IFRIM şi C. CALISTRU, Macrocinetica descompunerii termice a $NaHCO_3$ (IV) (engl., rez. rom.) 45

I. GRIGORIU şi C. CALISTRU, Studiul hidrodinamicii stratului fluidizat cenuşă de pirită — aer (rom., rez. franc.) 53

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP şi ANDREI TANCZOS, Influenţa parametrilor asupra vitezei procesului de obţinere a tiosulfatului de sodiu din sulfit şi sulf (rom., rez. engl.) 61

ŞT. IVĂŞCANU, RODICA SMOCOT şi GH. GUTT, Cu privire la apariţia cromului spongios şi a efectului de conicitate la cromarea dură (rom., rez. germ.) 71

GH. BOTEZ, ECATERINA MERICĂ, CAMELIA GOREA şi CORNELIU ONISCU, Derivaţi sulfonamidaţi ai acizilor fenoxi-, crezoxi-, guaiacoxi- şi xilenoxi-γ-butirici (engl., rez. rom.) 75

H. I. AREŞIDZE, G. O. CIVADZE şi T. I. NASKIDAŞVILI (U. R. S. S.), Noi catalizatori pentru amonoliza oxidativă a hidrocarburilor alchil-cromatice (rusă, rez. rom.) 85

Pag.

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIȚĂ și CORNEL AIRINEI, Compuși din clasa oxadiazolilor (franc., rez. rom.) 95

EUGENIA COMANIȚĂ și M. NICU, Compuși ditiocarbonici cu acțiune fungicidă (franc., rez. rom.) 101

DOREL FELDMAN și M. RUSU, Studii asupra compatibilității policlorurii de vinil cu alți polimeri (VI) (engl., rez. rom.) 109

CECILIA CONSTANTINESCU, Studii spectrofotometrice ale reacțiilor de culoare dintre coloranți bazici și taliu (II) (rom., rez. franc.). 115

GH. CONSTANTINESCU și CECILIA CONSTANTINESCU, Cercetarea spectrofotometrică a reacției dintre $AuCl_4$ și Maxilonblau *GRL* (germ., rez. rom.) 123

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XX (XXIV), Fasc. 1–2 1974

Section II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pp.

MARIA APOSTOLESCU New Compounds with Selen in Molecule (I) (Romanian, English summary) 9

VIOLETA ROTARU, Étude dérivatographique de l'acide flavianique (Romanian, French summary) 15

N. AELENEI, Determination of the Total Hardness of Water by Conductometric Titrations with Complexons (Romanian, English summary) . . 23

RADU Z. TUDOSE et VIORICA NICU, Détermination du modèle pour des réactions noncatalytiques şolide — fluide (French, Romanian summary) 29

LIVIA IFRIM and C. CALISTRU, Makrokinetics of $NaHCO_3$ Thermical Decomposition (IV) (English, Romanian summary) 45

I. GRIGORIU et C. CALISTRU, Étude de la hydrodynamique du lit fluidisé cendres de pyrite — air (Romanian, French summary) 53

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP and ANDREI TANCZOS, The Parameters Influence on the Rate of the Sodium Thiosulphate Obtaining Process from Sulphite and Sulphur (Romanian, English summary) . . . 61

ŞT. IVĂŞCANU, RODICA SMOCOT und GH. GUTT, Betrachtungen über spongiösen Chrom und Kegeleffekt bei Hartverchromung (Romanian, German summary) 71

GH. BOTEZ, ECATERINA MERICĂ, CAMELIA GOREA and CORNELIU ONISCU, Sulfamitated Derivatives of the Phenoxy-, Crezoxy-, Guaiacoxy- and Xilenoxy-γ-Butyric Acids (English, Romanian summary) 75

H. I. ARÉCHIDZÉ, G. O. TCHIVADZÉ et T. I. NASKIDACHVILI (U.R.S.S.), Nouveaux catalisateurs pour l'ammonolyse oxydative des hydrocarbures alkyl-aromatiques (Russian, Romanian summary) 85

Pp.

MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIȚĂ et CORNEL AIRINEI, Composés de la classe des oxadiazoles (French, Romanian summary) . . 95

EUGENIA COMANIȚĂ et M. NICU, Composés dithiocarboniques à action fongicide (French, Romanian summary) 101

DOREL FELDMAN and M. RUSU, Studies on Polyvinyl Chloride Compatibility with other Polymers (VI) (English, Romanian summary) 109

CECILIA CONSTANTINESCU, Étude spectrophotométriques des réactions de couleur entre les colorants basiques et le thallium (II) (Romanian, French summary) 115

GH. CONSTANTINESCU und CECILIA CONSTANTINESCU, Spektrophometrische Untersuchungen der Farbreaktion zwischen $AuCl_4$ und Maxilonblau *GRL* (German, Romanian summary) 123

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XX (XXIV), Вып. 1–2 1974

Секция II

ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МАРИЯ АПОСТОЛЕСКУ, Новые соединения с селеным в молекуле (I) (рум., рез. англ.) 9

ВИОЛЕТА РОТАРУ, Дериватографическое исследование флавианых кислоты (рум., рез. франц.) 15

Н. АЕЛЕНЕЙ, Определение общей жесткости воды при кондуктометрической титрований с комплексонами (рум., рез. англ.) 23

РАДУ З. ТУДОСЕ и ВИОРИКА НИКУ, Установление модели для химической - каталитической реакции в твердо — жидкостной состоянии (франц., рез. рум.) 29

ЛИВИЯ ИФРИМ и К. КАЛИСТРУ, Макрокинетика термической диссоциации $NaHCO_3$ (IV) (англ., рез. рум.) 45

И. ГРИГОРИУ и К. КАЛИСТРУ, Исследование гидродинамики псевдоожиженного слоя огарок колчедана — воздух (рум., рез. франц.) 53

И. БАЛАСАНЯН, И ГРИГОРИУ, АЛ. СЕП и АНДРЕЙ ТАНЧОШ, Влияние параметров на скорость процесса получения $Na_2S_2O_3$ из Na_2SO_3 и сера (рум., рез. англ.) 61

ШТ. ИВЭШКАНУ, РОДИКА СМОКОТ и Г. ГУТТ, К появлению губчатого хрома и конусного эффекта при твердом хромировании (нем., рез. рум.) 71

Г. БОТЕЗ, ЕКАТЕРИНА МЕРИКЭ, КАМЕЛИЯ ГОРЯ и КОРНЕЛИУ ОНИСКУ, Сульфамидные производные фенокси-, крезокси-, гуаякокси- и кисленокси-γ- масляных кислот (англ., рез. рум.) . 75

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ и Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ (СССР), Новые катализаторы окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов (русск., рез. рум.) 85

Стр.

МАРИА ТУТОВЯНУ, ЕУДЖЕНЯ КОМАНИЦЭ и КОРНЕЛ АИРИНЕЙ, Новые соединения из класса оксадиазолов (франц., рез. рум.) . . 95

ЕУДЖЕНЯ КОМАНИЦЭ и М. НИКУ, Дитиокарбамические производные с фунгицидным действием (франц., рез. рум.) 101

ДОРЕЛ ФЕЛЬДМАН и М. РУСУ, Исследование совместимости поливинилхлорида с другими полимерами (VI) (англ., рез. рум.) 109

ЧЕЧИЛЯ КОНСТАНТИНЕСКУ, Спектрофотометрическое исследование цветных реакций между основными красителями и таллий (II) (рум., рез. франц.) 115

Г. КОНСТАНТИНЕСКУ и ЧЕЧИЛИЯ КОСТАНТИНЕКУ, Спектрофотометрическое исследование цветных реакций между $AuCl_4$ и максилонблау *GRL* (нем., рез. рум.) 123

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

C. Z. 661.719.3

COPUŞI NOI CU SELENIU ÎN MOLECULĂ

Nota I

OBŢINEREA DE 5-(CLOR-METIL)-4-SELENO-HEXAHIDROPIRIMIDIN-2-TIONĂ

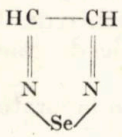
DE
MARIA APOSTOLESCU

1. Introducere

Numeroşi compuşi organici cu seleniu în moleculă se obţin din reacţia unor substanţe organice (mono- sau polifuncţionale) cu Se [1]...[7], cu H_2Se [8]...[9], cu Na_2Se [10]...[12], cu SeO_2 [13]...[15], SeO_2 halogen$_2$ [16]...[17] etc.

Se dispune de relativ puţine date în literatură referitoare la folosirea Se_2Cl_2 (monocloru-rurii de seleniu) pentru introducerea atomului de seleniu în molecule organice [18]...[21].

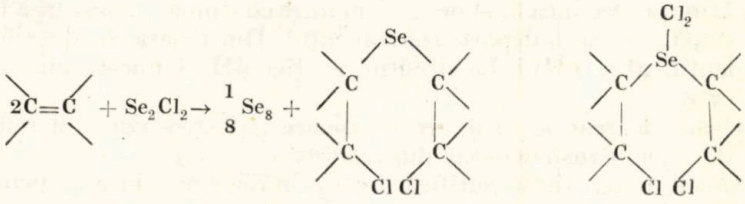
Astfel, L. M. W l i n s t o c k şi colaboratorii [18], tratînd clorhidratul de etilendiamină cu Se_2Cl_2 în mediu de dimetilformamidă la temperatura de — 20°C, obţine 1,2,5-selenodiazolul



i ar V. B e r t i n i [19] a obţinut derivaţi de 1, 2, 5-selenodiazol prin reacţia Se_2Cl_2 cu diamin vicinale.

D. I. R i a b c i k o v şi colaboratorii [20] obţin compuşi cu atomi de seleniu în moleculă pornind de la Se_2Cl_2 şi derivaţi sulfinici organici (RSO_2Na).

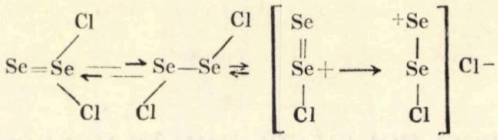
F. L a u t e n s c h l a e g e r, într-o lucrare a sa [20], studiază reacţia dintre Se_2Cl_2 şi unele hidrocarburi olefinice din care se obţin întotdeauna seleniu liber şi seleniuri (bis-β-cloroalchil seleniuri), care în general au structura (*A*) sau (*B*):



(*A*) (*B*)

Compusul (*B*) se presupune că se formează prin clorurarea compusului (*A*) întrucît Se_2Cl_2 este un foarte bun agent de clorurare).

Separarea de atomi de seleniu din reacție se explică prin faptul că Se_2Cl_2 poate exista în două forme structurale, simetrică și asimetrică, conform reacțiilor de echilibru :



De asemenea, F. Lautenschlaeger [20], observă că atunci cînd la reacție participă olefine terminale, produșii de reacție conțin izomeri ciclici.

În lucrarea de față se studiază compusul 5-(clor-metil)-4-seleno-hexahidropirimidin-2-tionă, obținut prin reacția dintre monoclorura de seleniu, Se_2Cl_2 și aliltiocarbamida, $CH_2=CH-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2$.

2. Partea experimentală

Monoclorura de seleniu folosită în reacție a fost preluată din flacoane originale „Schuchardt", München, cu $d_4^{20} = 2{,}90$. Datorită instabilității pronunțate a monoclorurii de seleniu în atmosfera de laborator (datorită vaporilor de apă), în reacție s-a folosit dizolvată în CCl_4, concentrația soluției fiind de $0{,}182 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³.

Aliltiocarbamida folosită în reacție a fost de asemenea preluată din flacoane originale „Schuchardt", München de 100 g. În reacție aliltiocarbamida s-a întrebuințat sub formă de soluție de concentrație $0{,}182 \cdot 10^{-3}$ mol/cm , în $CHCl_3$.

S-a lucrat atît în atmosferă de laborator cît și în atmosferă de azot ; rezultatele obținute nu au diferit.

Peste soluția de aliltiocarbamidă, răcită la temperatura de $-3...-4°C$, s-a adăugat sub agitare continuă, picătură cu picătură, soluția rece de monoclorură de seleniu. Pe măsură ce se introduce monoclorura, apare o suspensie voluminoasă de culoare gălbuie.

După adăugarea întregii cantități de soluție de monoclorură de seleniu (s-a folosit un exces de 25% soluție de aliltiocarbamidă), amestecul de reacție se mai menține la rece încă 3...4 ore, sub agitare continuă, apoi se lasă în repaus 1...2 zile, după care se îndepărtează solventul. Din reacție se degajă un gaz care s-a identificat a fi HCl. La sfîrșitul reacției pH-ul amestecului de reacție a fost de ≈ 3.

Produsul de reacție brut are o culoare galben-verzuie în amestec cu deșeurile de seleniu roșu separat din reacție.

Produsul de reacție se purifică, întîi prin dizolvare în apă, pentru separarea seleniului roșu și prin evaporarea apei, urmate de extracții repetate cu benzen (cînd se îndepărtează aliltiocarbamida nereacționată).

Produsul de reacție, purificat și uscat într-o etuvă cu vid (0,5 atm) la 20°C, este de culoare galben mat, semisolid, cu o viscozitate ridicată, insolubil în benzen, CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 și alcool etilic, iar dimetilformamida îl descompune prin separare de seleniu. Acizii concentrați îl descompun la rece încet, la cald repede, degajînd vapori de bioxid de seleniu. Este solubil în apă.

Compusului i s-a determinat compoziția elementară, care corespunde formulei brute:

$$C_4N_2H_7SSeCl.H_2O$$

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Elementul	Teoretic	Experimental		
C	19,35	20,92	19,70	20,00
N	11,32	11,20	11,26	11,18
H	3,66	3,26	3,55	3,72
Cl	14,32	14,47	14,11	14,25
Se	31,92	31,20	31,05	31,26

Seleniul s-a dozat folosind atît metoda iodometrică [22] cît și cea gravimetrică [23]; rezultatele obținute nu diferă.

Prin metoda criometrică s-au efectuat determinări de masă molară și s-a găsit valoarea $M = 189{,}7$ g/mol. Această valoare este diferită de cea corespunzătoare formulei brute. Diferența se explică prin apariția în mediul apos a ionilor de hidrogen, H^+, rezultați din disocierea formei tiolice a compusului. Prezența ionilor de hidrogen a fost pusă în evidență prin măsurarea conductibilității electrice a soluției apoase, care s-a găsit că este de 1 000 ori mai mare decît cea a apei și corespunde unei concentrații de $[H^+] = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

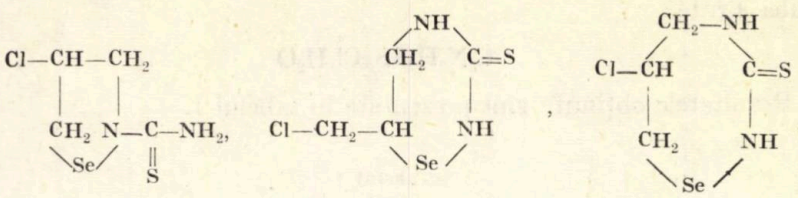
De asemenea s-a tratat conductometric soluția apoasă a compusului, cu NaOH; punctul de echivalență corespunde grupei funcționale — SH din compus (forma tiolică).

Prin termodestrucție s-a constatat că compusul este stabil pînă la temperatura de 166°C (pînă la această temperatură pierde apa reținută de compus — o moleculă), după care suferă o transformare endotermă, cînd are loc separarea seleniului din compus.

Spectrul de absorbție al compusului, în domeniul infraroșu (IR), determinat cu ajutorul unui aparat de tip Leitz-Weltzler IIIG, folosind metoda pastilării în KBr, este redat în fig. 1, curba *b*. Lărgirea benzii de la 3 100 la 3 200 cm^{-1} din spectrul IR al aliltiocarbamidei (fig. 1, curba *a*), pusă în evidență în compus la 2 800...3 300 cm^{-1}, indică o structură ciclică a compusului.

Reacția probabilă dintre Se_2Cl_2 și aliltiocarbamidă poate să conducă la următorii compuși (*a*, *b*, *c*) :

$$Se_2Cl_2 + CH_2=CH-CH_2-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 = \frac{1}{8}\,Se_8 + HCl +$$



(*a*) (*b*) (*c*)

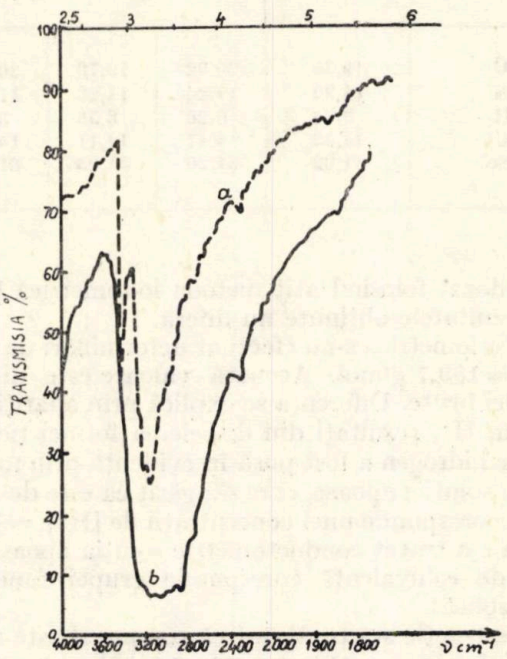


Fig. 1.—Spectrul IR al : *a* — aliltiocarbamidei ; *b* — 5-(clor-metil)-4-seleno-hexahidropririmidin 2-tionei.

Toți cei trei compuși (*a*, *b*, *c*) corespund la aceeași compoziție elementară, deci au aceeași formulă brută :

$$C_4N_2H_7SSeCl.$$

Este posibil ca produsul de reacţie să conţină toţi cei trei compuşi însă în proporţii diferite. Compuşii (*a*) şi (*b*) fiind cu 5 şi respectiv 7 membri în ciclu, este de aşteptat să se obţină în cantitate mică. Compusul (*b*) este un compus anti-Markovnikov, iar compusul (*c*), deşi compus Markovnikov, este mai puţin stabil.

Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al produsului de reacţie (care va face subiectul altei lucrări) ne-a determinat să stabilim că produsul de reacţie este format în majoritate din compusul (*b*), denumit 5-(clor-metil)-4-selenohexahidropirimidin-2-tionă.

Primită la 16 decembrie 1973

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie generală,
analitică şi anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Катаев Е. Г., Катаева Л. М., Титова З. Г., Химия гетероциклических соединений, **1**, 172 (1968).
2. Günther H. H. W., J. Org. Chem., **31**, *12*, 3929 (1967).
3. Callear A. B., Tyerman W. J. R., Proc. Chem. Soc., 296 (1964).
4. Niwa E., Aoki H., Chem. Ber., **99**, *10*, 3215 (1966).
5. Callear A. B., Tyerman W. J. R., Trans. Faraday Soc., **62**, 518, 371 (1966).
6. Bunton C. A., J. Org. Chem., **35**, 8, 2811 (1970).
7. Mayer R., Mueler A. K., Z. Chem., **4**, *10*, 384 (1964).
8. Martillaro L., Credali L., Russo M., De Checchi C., J. Polymer Sci., **B 3**, *7*, 581 (1965).
9. Curtis R. F., Hasnain S. N., Taylor J. A., Chem. Commun., **7**, 365 (1968).
10. Prince M., Bremer B., J. Polymer Sci., **B 5**, 9, 1847 (1967).
11. Russo M., Martillaro L., Credali L., De Checchi C., J. Polymer Sci., **B 4**, *3*, 167 (1966).
12. Prince M., Bremer B., J. Org. Chem., **32**, *5*, 1655 (1967).
13. Wilshire J. F. F., Austr. J. Chem, **20**, *2*, 359 (1967).
14. Гасанов Б. Г., Салимов М. А., Меликова З. Д., Азерб. Хим. Ж., **2**, 31 (1963).
15. Bunton C. A., Hendi B. N., J. Chem. Soc., 3137 (1963).
16. Paetzold R., Ronsch E., Z. anorg. allg. Chem., *332*, **22** (1965).
17. Paetzold R., Lienig D., Z. anorg. allg. Chem., *335*, 298 (1965).
18. Wlinstock L. M., Davis P., Mulvey D. M., Schaeffer J. C., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, *4*, 364 (1967).
19. Bertini V., Gazz. Chim. Ital., **97**, *12*, 1807 (1967).
20. Рябчиков Д. И., Назаренко И. И., Усп. Хим., **XXIII**, *1*, 108 (1964).
21. Lautenschlaeger F., J. Org. Chem., **34**, *12*, 4002 (1969).
22. Barcz L., Acta Chem. Acad. Sci. Hung., **42**, *2*, 137 (1966).
23. Вулкев М. Н., Завод. лаб., **4**, 393 (1963).

NEW COMPOUNDS WITH SELEN IN MOLECULE

I. Preparation of 5-(chlor-metyl)-4-selen-hexahydropyrimidin-2-thyone

(Summary)

By interaction between selenomonochlorid (Se_2Cl_2) and allyl thyourea occuring in ice solutions, results a new compund with selen, 5-(chlor-metyl)-4-selen-hexahydropyrimidin-2-thyone.

This compound is complety stable at room temperature, yellow, soluble in water and insoluble in organic solvents.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. Z. 547.254.31

STUDIUL DERIVATIGRAFIC AL ACIDULUI FLAVIANIC

DE

VIOLETA ROTARU

1. Introducere

Dintre substanțele folosite la dozarea gravimetrică a bariului, acidul flavianic este indicat în literatură [1] ca fiind reactivul precipitant pentru bariu în prezența celorlalte metale alcalino-pământoase, fără ca acestea să fie înglobate în flavianatul de bariu.

Este cunoscută utilizarea acidului flavianic în chimia analitică ca reactiv pentru potasiu [2] sau pentru zirconiu [3].

In industria coloranților, acidul flavianic este folosit sub formă de sare de sodiu, numită galbenul naftol *S* [4], pentru o mai bună fixare a colorantului pe fibră.

Scopul lucrării este de a urmări evoluția termică a acidului flavianic, de a stabili mecanismul reacției de descompunere termică a acestei substanțe și a determina cinetica procesului, în vederea analizei comparative cu flavianatul de bariu.

Acidul 2,4 dinitro-1-naftol-7-sulfonic, cunoscut și sub numele de acid flavianic, este un produs aromatic cristalizat sub formă de ace galbene [5] ușor solubil în apă.

Metodele de preparare a acidului flavianic se bazează pe reacția de sulfonare și nitrare a α-naftolului [6].

M. Rîjov [7] și N. H. Voronțov [8] descriu prepararea acidului flavianic din α-naftalină și transformarea naftilaminei în naftol, chiar în timpul sulfonării și nitrării.

G. Schultz [9] recomandă prepararea flavianatului de sodiu folosind pentru sulfonare acid sulfuric cu 25% SO_3, după care recuperează acidul flavianic.

K. Venkataraman [10] consideră că metoda cea mai rentabilă ar fi aceea în care α-naftolul este sulfonat cu un amestec de acid sulfuric și acid azotos, după care nitrarea se realizează în condițiile obișnuite.

2. Partea experimentală

Acidul flavianic a fost preparat prin sulfonarea și nitrarea naftolului [6], obținînd un produs ușor recristalizabil în acid clorhidric, operație prin care s-a putut ajunge la o puritate satisfăcătoare a produsului final. Astfel, după ce prin recristalizări repetate în soluție clorhidrică s-au obținut cristali mari, galbeni, aciculari, de acid flavianic, pentru verificarea purității produsului obținut i s-a determinat punctul de topire. În final acidul flavianic a fost

supus analizei elementare, analizei derivatografice și spectroscopiei în infraroșu (IR).

Spectrul de absorbție în IR a fost înregistrat, pentru acidul flavianic preparat, cu un spectrofotometru UNICAM SP 200, în intervalul spectral 650...5 000 cm^{-1}, probele fiind pastilate cu KBr.

Pentru studiul stabilității termice a acidului flavianic s-a folosit un derivatograf tip Paulik-Paulik-Erdey [11] cu care s-au înregistrat în același timp curba termodiferențială și pierderea în greutate integrală și derivată. Derivatograma acidului a fost înregistrată pentru o probă în greutate de 100 mg.

3. Rezultate și discuții

În fig. 1 se reprezintă spectrul de absorbție în IR a acidului flavianic, din analiza căruia se poate observa că produsul studiat prezintă, în domeniul spectral 3 000...3 500 cm^{-1}, o suprapunere între banda caracteristică grupării OH neasociat (3 500 cm^{-1}) și cea a grupării OH asociat funcției sulfonice (3 250 cm^{-1}). În acest mod se dovedește prezența grupei fenolice și a grupei sulfonice în moleculă. Banda caracteristică grupei OH legat sub formă de apă, care apare în spectru la 1 700 cm^{-1}, confirmă prezența apei de cristalizare în molecula acidului flavianic.

Între 1 200...1 700 cm^{-1} apar în spectru benzi caracteristice structurii aromatice (1 600 cm^{-1}) și grupărilor nitrice (1 540 cm^{-1}). Între 600...1 200 cm^{-1} spectrul acidului prezintă benzi caracteristice legăturii S—O (1 030 cm^{-1}) și C—S (700 cm^{-1}), indicînd pe această cale prezența grupei sulfonice în moleculă.

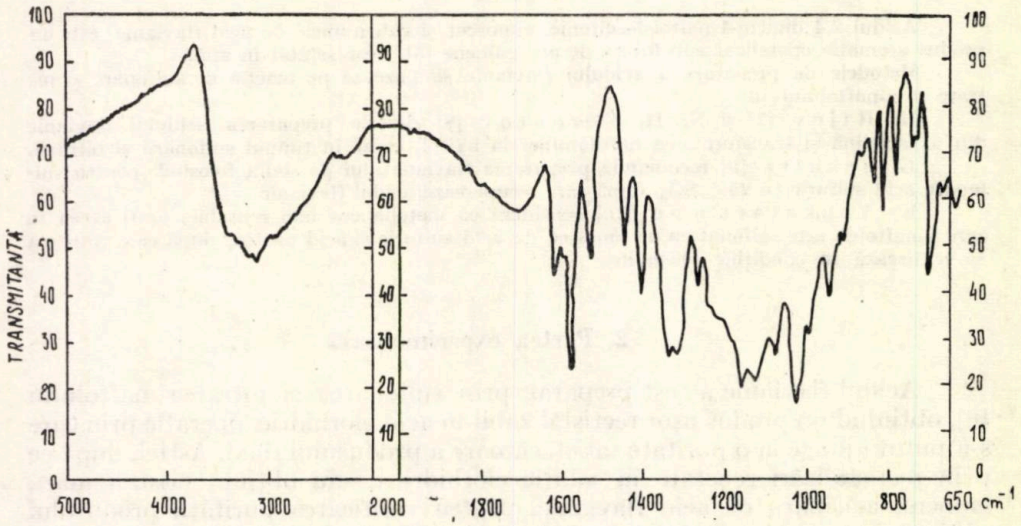


Fig. 1. — Spectrul IR a acidului flavianic.

Din examinarea derivatogramei (fig. 2) se observă că acidul flavianic este stabil din punct de vedere termic pînă la 95°C.

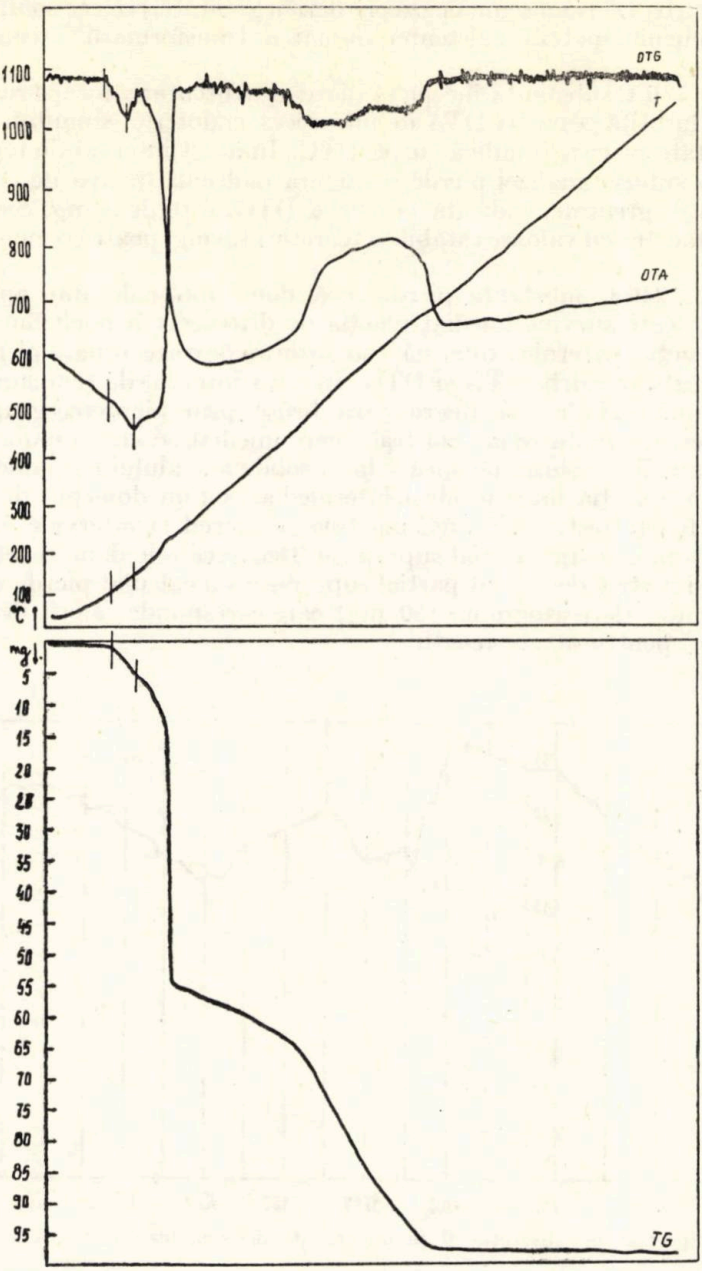


Fig. 2. — Derivatograma acidului flavianic.

Între 95°...100°C cristalii se topesc, această transformare fiind însoțită de apariția unui pic endoterm pe curba termodiferențială. În acest interval de temperatură curba DTG nu semnalează pierderi în greutate, ceea ce confirmă, pentru acest domeniu, ipoteza existenței numai a transformării cristalelor în topitură.

Între 100°...140°C substanța începe să piardă din greutate, începe reacția de deshidratare, însoțită pe curba DTA de un proces endoterm, simultan cu o pierdere în greutate pe care o indică curba DTG. În acest interval de temperatură substanța supusă analizei pierde o singură moleculă de apă de cristalizare. Pierderea în greutate, indicată pe curba DTG, este de 5 mg, ceea ce corespunde satisfăcător cu valoarea stabilită teoretic (4,8 mg) pentru o moleculă de apă.

Între 140°... 240°C substanța pierde încă două molecule din apa de cristalizare, după care survine imediat reacția de distrugere a nucleului aromatic. Această reacție, puternic exotermă, este însoțită de o accentuată pierdere în greutate, indicată pe curbele TG și DTG. În acest interval de temperatură substanța, devenită anhidră, se degradează brusc prin pierderea grupelor nitrice și sulfonice, oxidîndu-se la acid ftalic care imediat se descompune sub acțiunea temperaturii. Evoluția termică a fazei solide a acidului flavianic este caracterizată prin apariția unor produși intermediari cu un domeniu de stabilitate termică foarte restrîns. Astfel, reacțiile se succed la intervale foarte mici de temperatură sau sînt parțial suprapuse. Deoarece cele două reacții — de deshidratare și destrucție — sînt parțial suprapuse s-a calculat pierderea în greutate globală din derivatogramă (50 mg) care corespunde valorii dedusă teoretic (50,5 mg) pentru aceste reacții.

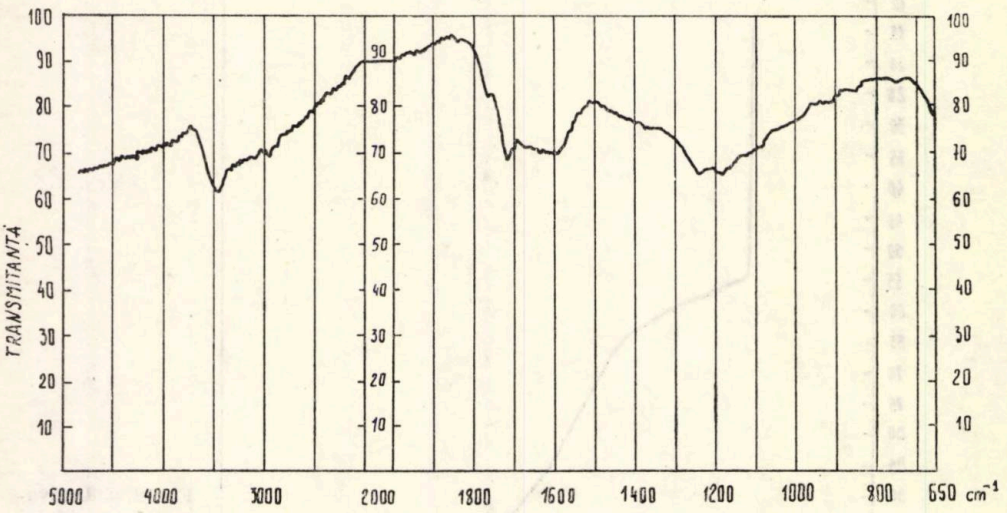
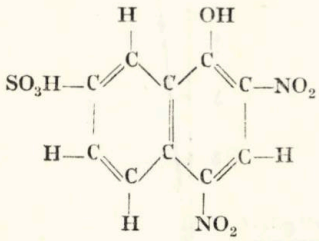


Fig. 3. — Spectrul de absorbție al produsului de descompunere la 240°C.

În intervalul 240°...410°C o ușoară pierdere a greutății pune în evidență faptul că acidul ftalic, la această temperatură, nu este stabil și se transformă în anhidridă ftalică, după care survine distrugerea nucleului aromatic, reacția fiind complet terminată la 580°C, cînd toată substanța este volatilizată. Pierderea totală în acest interval este de 43% iar pentru reacția propusă s-a calculat 43,1%.

Datele măsurătorilor spectrale a produsului de reacție recoltat la 240°C sînt reprezentate în fig. 3. Din analiza acestei figuri rezultă că în jurul temperaturii de 240°C spectrul acidului flavianic nu prezintă frecvențe corespunzătoare legăturilor N—O și S—O, ceea ce justifică reacția propusă de noi pentru descompunerea acestei substanțe. La 240°C spectrul acidului flavianic prezintă numai banda caracteristică grupării OH neasociat (3 500 cm^{-1}) și benzile caracteristice nucleului aromatic (1 600...1 750 cm^{-1}). În spectrele înregistrate la temperaturi mai mari decît 500°C aceste benzi nu mai apar, indicînd în acest mod sfîrșitul destrucției și volatilizarea produșilor de reacție.

Pe baza rezultatelor obținute experimental se propune următoarea reacție pentru descompunerea termică a acidului flavianic :



$$\xrightarrow{O_2} 3H_2O \longrightarrow 10\,CO_2 + 6\,H_2O + 2\,NO_2 + SO_2$$

Reacția de descompunere a acidului flavianic se încadrează în următoarea schemă generală a reacțiilor în fază solidă :

$$A\ (\text{solid}) \rightarrow B\ (\text{gaz}),$$

la care evaluarea parametrilor cinetici se poate face din datele derivatografice.

Cinetica reacției de descompunere a acidului flavianic a fost stabilită din datele derivatografice, prin aplicarea metodei Freeman—Carroll [12]. Potrivit acestor autori, ecuația care permite evaluarea parametrilor cinetici are următoarea formă :

$$-\frac{\dfrac{E}{2{,}303\,R}\,\Delta\left(\dfrac{1}{T}\right)}{\Delta \log w_r} = -n + \frac{\Delta \log \dfrac{dw}{dt}}{\log w_r},$$

în care : E — energia de activare, [kJ/mol], n — ordinul de reacție, Δ — operator de diferență, dw/dt — viteza de eliminare a componentei volatile, $w = w - w_t$, w — pierderea totală în greutate la sfîrșitul reacției, w_t — pierderea în greutate la timpul t.

Valorile derivatei dw/dt fiind determinate direct de pe derivatogramă s-a reprezentat grafic raportul $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ în funcție de $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log w_r}$ și s-a obținut o dreaptă a cărei intersecție cu ordonata conduce la valoarea ordinului de reacție. Valoarea energiei de activare s-a calculat din panta dreptei.

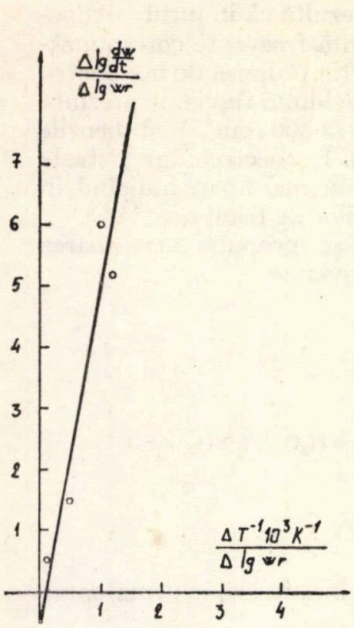


Fig. 4. — Curba dependenței expresiei $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ pentru prima reacție de descompunere.

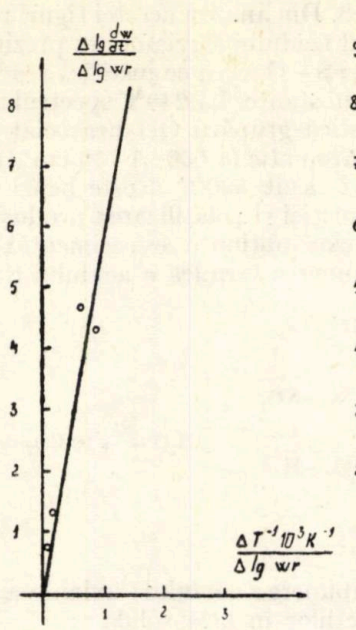


Fig. 5 — Curba dependenței expresiei $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ pentru a doua reacție de descompunere.

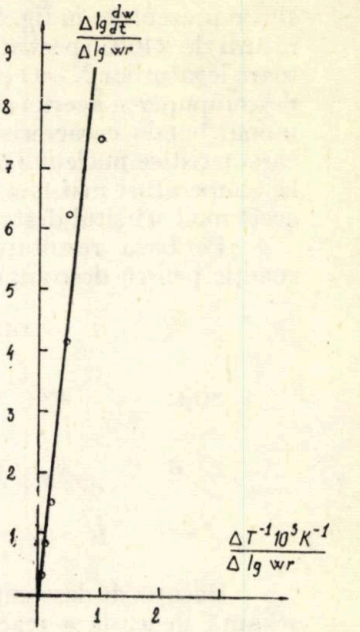


Fig. 6. — Curba dependenței expresiei $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$ pentru a treia reacție de descompunere.

Determinarea cineticii descompunerii acidului flavianic a dus la concluzia că această substanță se descompune prin trei reacții care decurg în intervale de temperatură bine stabilite și care au următoarele valori pentru ordinul de reacție și energia de activare :

a) Între 100°...140°C, calculele efectuate asupra datelor din derivatogramă arată că procesul de descompunere se desfășoară după o reacție de ordinul 0,4 având o energie de activare de 95 kJ/mol (fig. 4).

b) Între 140°...240° C procesul de descompunere se desfășoară după o reacție de ordinul 0,3, valoarea energiei de activare fiind de 114 kJ/mol (fig. 5).

c) În intervalul de temperatură 420°...680°C ultima treaptă de descompunere a acidului flavianic se desfășoară după o reacție de ordinul 0,2 avînd o energie de activare de 213 kJ/mol (fig. 6).

4. Concluzii

S-a preparat și purificat acidul flavianic după care a fost supus analizei elementare, spectroscopiei IR și studiului derivatografic.

S-a determinat domeniul de stabilitate termică a acidului flavianic și principalele etape care au loc în transformarea termică a acestei substanțe.

S-a stabilit cinetica reacției de descompunere a acidului flavianic și s-a evaluat ordinul de reacție și energia de activare pentru fiecare reacție în parte.

S-au studiat produsele de descompunere, la diferite temperaturi, prin spectroscopie IR și analiză chimică.

Primită la 23 martie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Născuțiu I., Născuțiu T., Rev. de Chimie, **13**, *3*, 163 (1962).
2. Welcher I., *Organic Analytical Reagent.* Vol. IV, Van Nostrand, New York, 1949, 78.
3. Născuțiu T., Bădulescu Gh., St. și cerc. de chimie, **1**, *1*, 31 (1958).
4. Gheorghiu C. V., *Coloranți organici.* Rev. șt. V. Adamachi, Iași, 1947, 164.
5. *** *Manualul Inginerului chimist.* Vol. I, Ed. Tehn., Buc., 1951, 490.
6. Чекалин М. А., *Химия и технология органических красителей.* М., 1966, 63.
7. Рыжов М., Анилино-красителая промышленость, **5**, 19 (1935).
8. Voronțov N. V., *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1954, 164.
9. Schultz G., Farbstofftabellen, **1**, *19*, 13 (1930).
10. Венкатараман К., *Химия синтезы красителей*, (trad. din l. engleză). T. I, 1956, 453.
11. Paulik F., Paulik J., Erdey L., Chem. Techn., **8**, *9*, 533 (1962).
12. Freeman E. S., Carroll B., J. Phys. Chem., **62**, 394 (1958).
13. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu aplicată la chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.

ÉTUDE DÉRIVATOGRAPHIQUE DE L'ACIDE FLAVIANIQUE

(Résumé)

On a préparé et purifié l'acide flavianique et puis il a été soumis à l'analyse élémentaire, à la spectroscopie IR et à l'étude dérivatographique.

On a déterminé ensuite le domaine de stabilité thermique de l'acide flavianique et les principales étapes qui ont lieu pendant la transformation thermique de cette substance.

On a établi la cinétique de la réaction de décomposition de l'acide flavianique et évalué l'ordre de réaction et l'énergie d'activation pour chaque réaction à part.

Les produits résultés de la décomposition ont été étudiés à des températures différentes par la spectroscopie IR et l'analyse chimique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. Z. 545.38; 543.32

DETERMINAREA DURITĂȚII TOTALE A APEI PRIN TITRĂRI CONDUCTOMETRICE CU COMPLEXONI

DE

N. AELENEI

1. Introducere

Aplicarea conductometriei pentru stabilirea punctului de echivalență în titrările cu complexoni reprezintă un domeniu relativ nou de studiu. Blaedel și Knight [1] ca și Hara și West [2] utilizează în premieră titrările conductometrice în înaltă frecvență pentru determinarea raporturilor stoechiometrice la formarea complexonaților. Posibilitatea folosirii complexonilor ca reactivi la titrările conductometrice în înaltă frecvență, pentru determinarea cantitativă a cationilor, este indicată de către Hara și West [3], [4]. Hall și colaboratorii [5] studiază posibilitatea utilizării conductometriei în joasă frecvență la titrarea unui număr mare de cationi cu complexon III. Vydra și Karlik [6] analizează condițiile optime de titrare a cationilor cu complexon III și reactiv Chenta (sarea disodică a acidului 1,2-diamino-ciclohexan-tetraacetic), găsind mai avantajoasă folosirea reactivului Chenta.

În lucrarea de față se analizează condițiile de determinare a durității totale a apei prin titrări conductometrice la 50 Hz folosind ca reactiv sarea tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

2. Aparatură

Pentru determinarea rezistenței soluțiilor s-a utilizat o punte construită după un prototip realizat de un colectiv de cercetători din cadrul Institutului politehnic din Iași [7]. Puntea, a cărei schemă de principiu este prezentată în fig. 1, unde $R_1, \ldots, R_4$ — rezistențe de manganină bobinate antiinductiv (1 000 $\pm$ 0,01 Ω), $D_1, \ldots, D_4$ — diode cu germaniu, tip D7E, Tr — transformator 220V/120V, 50 Hz, X — celula de conductibilitate, lucrează la o frecvență de 50 Hz, ca detector utilizîndu-se un galvanometru de zero (G) cu sensibilitatea 10^{-7} A/div. Ca rezistență variabilă (R) s-a folosit o cutie de rezistențe 0,1...10^5 Ω de precizie $\pm$ 0,02%. Eroarea de măsurare a rezistențelor chimice cu această punte este de ordinul $2 \cdot 10^{-4}$, iar la măsurarea unei rezistențe chimice în paralel cu o capacitate (cazul real al unei celule de conductibilitate) concordanța cu valorile calculate este de aproximativ 0,1%.

S-a folosit o celulă conductometrică cu constanta 1,28 cm^{-1}. Construcția celulei (fig. 2) permite agitarea cu aer a soluției și împiedică totodată diluarea reactivului în faza inițială a amestecării. În acest mod are loc menținerea, în spațiul de amestecare, a unui pH optim, condiție necesară atît pentru

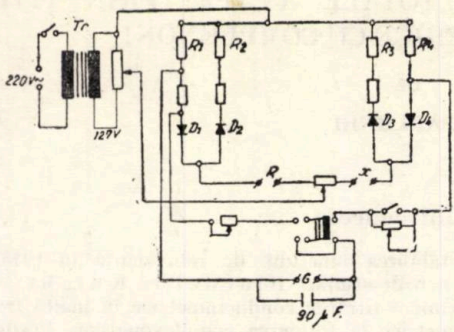


Fig. 1. — Schema de principiu a conductometrului.

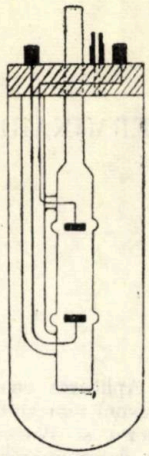


Fig. 2. — Celula de conductibilitate.

faptul că formarea complexonaților de calciu și magneziu este influențată de valoarea pH-ului în momentul complexării cît și pentru acela că în procedeul utilizat s-a recurs la tamponarea reactivului. În toate determinările celula de conductibilitate a fost termostatată la 25° ± 0,02°C.

Măsurătorile de pH s-au efectuat cu un pH-metru PYE, model 78.

3. Reactivi

Soluțiile de complexon I, complexon III și sarea tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic au fost preparate din reactivi p. a. și standardizate cu o soluție 0,0121 M de Ca^{2+}.

Soluțiile de Ca^{2+} (de concentrație 0,0121 M și 0,00492 M) au fost preparate prin metoda standard, din $CaCO_3$ p. a. și HCl.

Pentru prepararea soluțiilor de Mg^{2+} (de concentrație 0,005 M și 0,01 M) s-a folosit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ p. a.

Soluții 0,01 M de Pb^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} și Cu^{2+} s-au preparat, prin cîntărire, din reactivi p. a.

La prepararea soluției complexante de trietanol-amină 0,1 M s-a utilizat trietanol-amină proaspăt distilată sub vid.

Soluția de Na_2S, 0,5 M, s-a preparat cu puțin timp înaintea determinărilor.

4. Încercări preliminare

S-au efectuat teste preliminare pentru determinarea condițiilor celor mai avantajoase pentru obținerea unor curbe de titrare la care punctul de echivalență să fie clar și precis definit.

În vederea determinării durității totale a apei au fost încercați trei complexoni : acidul nitrilo-triacetic (complexon I), sarea disodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic (complexon III) și sarea tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

Determinările au indicat ca fiind mai convenabilă utilizarea sării tetrasodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

Titrarea soluțiilor netamponate prezintă serioase dezavantaje în privința stabilirii punctului de echivalență și a formei curbelor. O astfel de comportare neconcludentă s-a observat în special la soluții cu un pH slab acid.

Valoarea pH-ului inițial al soluției și variația de pH în timpul titrării influențează formarea complexonaților și prin aceasta forma curbei de titrare. La titrarea simultană a calciului și magneziului cu sarea tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic, domeniul de pH cuprins între 8 și 10 este avantajos. Rezultate bune s-au obținut prin folosirea soluțiilor tampon pe bază de borat de sodiu — acid clorhidric sau numai borat de sodiu. La pH > 10 și în cazul folosirii soluțiilor tampon pe bază de hidroxid de sodiu nu se obțin rezultate reproductibile, probabil datorită faptului că în mediu puternic alcalin calciul și magneziul pot precipita din soluție în prezența bioxidului de carbon.

Tamponarea reactivului s-a dovedit mai convenabilă în raport cu adăugarea soluției tampon în proba de titrat. Avantajul procedeului constă în faptul că se menține tăria ionică a soluției la valori scăzute, mărindu-se astfel stabilitatea complexonaților și în oarecare măsură sensibilitatea metodei. Utilizarea unor soluții foarte diluate are aceleași efecte [6].

5. Determinări experimentale

Duritatea totală a apei s-a determinat pentru probe preparate. Cantități măsurate cu precizie de 0,01 ml, din soluțiile standard de Ca^{3+} și Mg^{3+}, la care s-au adăugat uneori cantități măsurate din alți cationi și reactivi de complexare a acestora, au fost completate cu apă bidistilată pînă la volumul de 50 ml.

Soluția complexantă de trietanol amină 0,1 M a fost adăugată în cantități variind între 0,1...0,3 ml, la probele care conțineau Fe^{3+} și Al^{3+}. Soluția complexantă de Na_2S 0,5 M a fost adăugată în cantități variind între 0,2...0,4 ml, la soluțiile cu ceilalți cationi.

Reactivul de titrare s-a preparat din soluția de sare tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic 0,05 M, prin amestecare, în proporție volumetrică 5 : 2, cu soluția 0,2 M borat de sodiu și completare cu apă bidistilată

pînă la dublarea volumului. Concentrația complexonului a fost din nou determinată.

Adăugarea reactivului în celula de conductibilitate s-a făcut în porțiuni de 0,2...0,5 ml. După adăugarea reactivului și agitare s-a măsurat rezistența electrică a soluției. Punctul de echivalență s-a determinat pe cale grafică din diagrama $1/R - N$, unde R este rezistența soluției exprimată în Ω, iar N — numărul de ml de reactiv. În fig. 3 este reprezentată o curbă de titrare. Această curbă a fost obținută prin titrarea a 50 ml soluție ce conținea 0,500 mg Ca^{2+} + 0,304 mg Mg^{2+}. Reactivul — soluție 0,025 M de sare tetrasodică a acidului etilen-diamino-tetraacetic — a fost adăugat în porțiuni de 0,2 ml.

O parte din rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

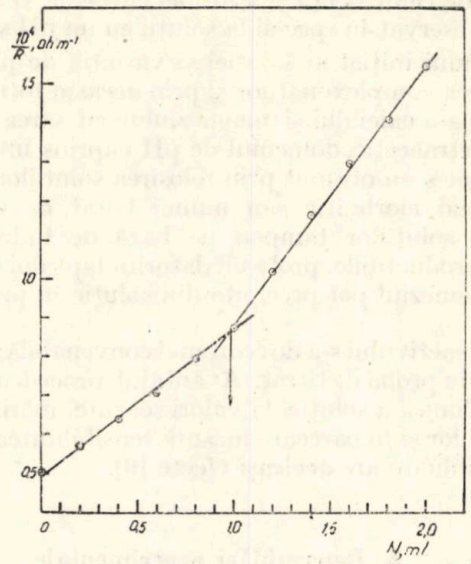


Fig. 3. — Curbă de titrare conductometrică.

5. Concluzii

Utilizarea sării tetrasodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic ca reactiv în determinarea conductometrică a durității totale a apelor se poate face în limitele unor erori de 0,2%...0,7%, pentru ape cu conținut redus de Fe^{4+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} și în absența totală a aluminiului.

În aceste condiții metoda se poate aplica la analiza apelor potabile.

Trietanol-amina în mediu amoniacal este indicată ca reactiv complexant pentru Al^{3+} [8]. De asemenea, foarte mulți cationi se pot masca, în mediu puternic alcalin, ca sulfuri, însă utilizarea amoniacului și hidroxidului de sodiu în acest scop duce la obținerea unor curbe de titrare neavantajoase.

Fierul şi cantităţi mici de mangan şi cupru se pot complexa satisfăcător cu trietanol-amină chiar la pH mic, neîmpiedicînd titrarea calciului şi magneziului.

Tabelul 1

Nr. det.	Cantitatea de cationi în 50 ml soluţie			Duritate totală calculată °H	Duritate totală determinată °H	ε %
	Ca^{2+} mg	Mg^{2+} mg	Alţi cationi mg			
1	2,420	—	—	6,77	6,82	+ 0,74
2	3,920	—	—	10,96	10,89	— 0,69
3	—	1,215	—	5,65	5,64	— 0,18
4	0,816	0,339	—	3,75	3,79	+ 1,04
5	4,931	0,910	—	17,03	17,09	+ 0,35
6	1,972	0,608	—	8,36	8,31	— 0,36
7	1,972	0,608	2,10 Fe^{3+}	8,36	8,42	+ 0,72
8	1,972	0,608	0,54 Al^{3+}	8,36	9,54	+ 14,10
9	1,972	0,608	0,50 Fe^{3+} 0,54 Al^{3+}	8,36	9,39	+ 12,32
10	1,972	0,608	1,65 Mn^{2+} 2,79 Fe^{3+}	8,36	8,46	+ 1,12
11	8,105	2,035	0,12 Fe^{3+} } *) 0,15 Mn^{2+}	32,18	32,35	+ 0,53
12	2,169	0,608	1,12 Fe^{3+}	8,89	8,94	+ 0,54
13	1,972	0,608	0,208 Fe^{3+} 0,50 Pb^{2+} 0,35 Mn^{2+} } **) 0,15 Zn^{2+} 0,33 Cu^{2+}	8,36	8,88	+ 6,21
14	4,931	0,910	0,12 Fe^{3+} 0,15 Mn^{2+} 0,11 Cu^{2+}	17,03	17,11	+ 0,470

*) Rezultate concordante pentru această soluţie s-au obţinut numai după diluare sa cu apă bidistilată în raportul 1 : 5.

**) Titrarea s-a efectuat la pH = 12, în mediu de NaOH şi folosind drept complexanţi soluţii de Na_2S şi trietanol-amină.

Primită la 19 februarie 1974

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie fizică
şi inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Blaedel W. J., Knight H. T., Analyt. Chem., **26**, 743 (1954).
2. Hara R., West P. W., Analyt. Chim. Acta, **11**, 264 (1954).
3. Hara R., West P. W., Analyt. Chim. Acta, **12**, 72 (1955).
4. Hara R., West P. W., Analyt. Chim. Acta, **12**, 285 (1955).

5. Hall J. L., Gibson J. A., Wilkinson P. R., Phillips H. O., Analyt. Chem., **26**, 1484 (1954).
6. Vydra F., Karlik M., Chem. Listy, **50**, 1754 (1956); Ibid., **50**, 1759 (1956).
7. Șchiopu M., Vasiliu R., Aelenei N., Comunicare la sesiunea științifică a Institutului politehnic din Iași, 28—30 septembrie 1967.
8. Pribil R., *Complexonii în chimia analitică*, (trad. din l. cehă), Ed. Tehn., Buc., 1961.

DETERMINATION OF THE TOTAL HARDNESS OF WATER BY CONDUCTOMETRIC TITRATIONS WITH COMPLEXONS

(Summary)

Low frequency conductometric titrations were used to determine the total hardness of water. The reagent used was the tetrasodium salt of the ethylene-diamino-tetraacetic acid buffered with sodium borate at pH = 9...10. Using the triethanol-amine as a complexing agent, the total hardness could be evaluated in the presence of Fe^{3+} and small amounts of Mn^{2+} and Cu^{2+}, the method being useful in determining the total hardness of drinking water. The presence in the solution of Al^{3+} was found to hinder the titration of $Ca^{2+} + Mg^{2+}$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

C. D. 66.006

DÉTERMINATION DU MODÈLE POUR DES RÉACTIONS NON-CATALYTIQUES SOLIDE — FLUIDE

PAR

RADU Z. TUDOSE et VIORICA NICU

1. Introduction

Le mécanisme des réactions chimiques non-catalytiques solide — fluide, qui ont lieu dans une particule de grosseur invariable, peut être décrit à l'aide de trois modèles connus dans la littérature sous le nome de : modèle hétérogène [1], modèle homogène [2], [3] et modèle général [4], [5].

En 1969 on a proposé le modèle général [4], qui inclut les deux autres modèles aussi comme des cas particuliers [6]...[8]. Ce modèle peut être appliqué à toutes les réactions soide — fluide, indifféremment de la porosité du granule, de la réactivité des composants et des propriétés physiques des réactants, en considérant que la réaction a lieu dans un seul granule sphérique dont les dimensions ne changent pas durant le processus. La réaction se déroule en trois stades distincts : la formation, le déplacement et la disparition de la zone de réaction. Chaque stade est caractérisé par l'apparition ou la disparition d'une zone.

Le critère pour caractériser le modèle selon lequel se développe une réaction chimique non-catalytique solide — fluide c'est l'épaisseur relative de la zone de réaction (adimensionnelle), λ_r, c'est-à-dire le rapport entre l'épaisseur de la zone de réaction, δ_r, et le rayon du granule, R. On définit par épaisseur de la zone de réaction la partie du rayon du granule dans laquelle la concentration du réactant solide varie depuis la valeur initiale jusqu'à zéro.

À la base des réactions chimiques non-catalytiques hétérogènes se trouvent les processus élémentaires suivants : la diffusion du réactant gazeux à travers la couche limite externe et à travers les couches de cendre et de réaction, la réaction chimique et la diffusion des produits de réaction à travers la zone de réaction, la zone de cendre et le filme limite externe. En fonction du rapport entre les vitesses des processus élémentaires, l'épaisseur de la zone de réaction peut avoir des valeurs comprises entre zéro et R ($0 < \delta_r < R$), respectivement l'épaisseur relative de la zone de réaction est comprise entre zéro et un ($0 < \lambda_r < 1$).

Pour les trois modèles l'épaisseur relative de la zone de réaction a des valeurs différentes.

Les réactions non-catalytiques hétérogènes, dans le cas des granules sans porosité, se développeront toujours selon le modèle hétérogène (tableau 1).

Dans le cas des granules poreux les réactions peuvent se dérouler, en fonction du rapport entre les vitesses des processus élémentaires, d'après l'un de ces trois modèles.

Pour des réactions chimiques très rapides et à des vitesses de diffusion petites, l'épaisseur de la zone de réaction est égale à zéro, respectivement $\lambda_r = 0$, et le processus se développe sur une surface conformément au modèle hétérogène.

Lorsque la réaction chimique est extrêmement lente en comparaison avec le processus de diffusion, la réaction aura lieu dans toute la masse du solide ($\delta_r = R$ et $\lambda_r = 1$) selon le modèle homogène.

Tableau 1

Systématisation des modèles

Granule	Rapport entre les vitesses des processus élémentaires	Épaisseur de la zone de réaction	Épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction	Gradient de concentration	Modèle
avec porosité	$r_r \ll r_d$	$\delta_r \gg L$	$\lambda_r > 1$	$dC_A/dl = 0$	parfaitement homogène
		$\delta_r \geq L$	$\lambda_r \geq 1$	$dC_A/dl \neq 0$	homogène
	$r_r \approx r_d$	$\delta_r \geq L$	$\lambda_r \geq 1$	$dC_A/dl \neq 0$	homogène général
		$0 < \delta_r < L$	$0 < \lambda_r < 1$	$dC_A/dl \neq 0$	
	$r_r \gg r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$dC_A/dl \neq 0$	hétérogène
sans porosité	$r_r \geq r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$dC_A/dl \neq 0$	hétérogène
	$r_r \ll r_d$	$\delta_r = 0$	$\lambda_r = 0$	$dC_A/dl = 0$	parfaitement hétérogène

Le cas le plus complexe est celui où le processus a lieu conformément au modèle général et où $0 < \lambda_r < 1$. En partant des équations de ce modèle on obtient, respectivement, pour $\lambda_r = 1$ et $\lambda_r = 0$, les équations établies pour les deux autres modèles. De même il est possible que dans les granules poreux la réaction ait lieu d'après un modèle mixte, comme une conséquence de la modification du rapport entre les vitesses des processus élémentaires [9].

Dans le présent travail on calcule l'épaisseur de la zone de réaction en fonction des propriétés des réactants et des conditions de développement du processus et on poursuit l'évolution de celle-ci dans tous les stades de la réaction. En fonction du rapport entre l'épaisseur de la zone de réaction et le rayon du granule on peut préciser le modèle d'après lequel a lieu la réaction.

2. Considerations théoriques

Dans l'étude théorique du modèle général on a émis quelques hypothèses simplificatrices. À savoir, on considère le régime quasi-stationnaire, hypothèse plausible pour le cas des réactants gazeux. La distribution initiale du réactant solide à l'intérieur du granule est considérée uniforme et les coefficients de diffusion et de transfert de masse constants pendant le processus. Toutefois la concentration du réactant dans la masse de la phase gazeuse ne change pas au cours de la réaction.

La réaction considérée

(1) $$aA(g) + B(s) \rightarrow \text{produits}$$

est d'ordre zéro par rapport au réactant solide et d'ordre un par rapport au réactant gazeux :

(2) $$r_A = ak_v C_{B0} C_A \,.$$

En coordonnées rectangulaires, à partir du bilan du réactant gazeux, en régime non-stationnaire et en considérant une distribution uniforme de la porosité dans la masse du solide, on obtient l'équation :

$$D_A\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right)-r_A=\frac{\partial C_A}{\partial t}. \tag{3}$$

En régime quasi-stationnaire l'équation se simplifie en prenant la forme

$$D_A\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}\right)-r_A=0. \tag{4}$$

Pour pouvoir calculer l'épaisseur de la zone de réaction on considère que le granule a une épaisseur finie L et les deux autres dimensions infinies et qu'une seule face de celle-ci est baignée par le réactant gazeux. Dans ce cas la diffusion a lieu selon une seule direction. L'équation (4) se réduit à

$$D_A\frac{\mathrm{d}^2 C_A}{\mathrm{d}l^2}-r_A=0. \tag{5}$$

En remplaçant l'expression de la vitesse de réaction dans l'équation (5) on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^2 C_A}{\mathrm{d}l^2}-\frac{ak_v C_{B0} C_A}{D_A}=0. \tag{6}$$

Dans chaque stade du processus il est possible que l'épaisseur de la zone de réaction varie, ce qui aurait pour conséquence la modification du mécanisme d'après lequel se déroule la réaction. C'est pour cela qu'on calculera l'épaisseur de la zone de réaction pour chaque stade.

2. 1. Premier stade

Le stade de la formation de la zone de réaction se caractérise par l'existence de deux zones : la zone du milieu nonréactionnel et la zone de réaction (fig. 1). Le réactant fluide diffuse à l'intérieur du granule de réactant solide et réagit avec celui-ci. La concentration du réactant gazeux étant plus grande vers l'extérieur, le réactant solide disparaitra plus vite et à un moment donné la conversion sur la surface extérieure du granule sera totale. La condition $C_B=0$ pour $l=L$ et l'apparition de la couche de cendre marque la fin du premier stade.

Dans le premier stade du processus l'épaisseur de la zone de réaction croît continuellement et l'épaisseur du milieu non-réactionnel diminue. À la fin de ce stade la zone de réaction est complètement formée.

L'épaisseur de la zone de réaction, en régime quasi-stationnaire, peut être calculée de la manière suivante.

On délimite une surface, à la distance l, à l'intérieur de la zone de réaction (fig. 1). La quantité de réactant gazeux qui diffuse à travers cette surface sera égale à la quantité de réactant consommé par réaction dans le volume de la zone de réaction existant derrière la surface considérée:

$$D_{Ar}\frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{\mathrm{d}l}A = r_A V. \tag{7}$$

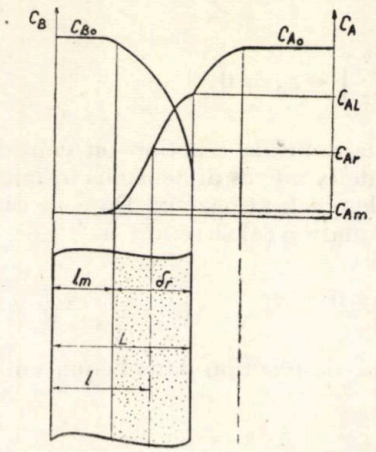


Fig. 1. — Le profil des concentrations des réactants au premier stade.

En remplaçant dans la dernière équation $V = A(l - l_m)$, l'expression de la vitesse de réaction donnée par l'équation (2) et en séparant les variables, on obtient :

$$\int_{l_m}^{L}(l - l_m)\,\mathrm{d}l = \frac{L^2}{K_{Ti,r}^2}\int_{C_{Am}}^{C_{AL}}\frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{C_{Ar}}. \tag{8}$$

De l'équation (8), après intégration, en tenant compte que $\lambda_m \leqslant 1$ et qu'à la fin du premier stade $\lambda_m + \lambda_r = 1$, on obtient l'expression de l'épaisseur de la zone de réaction :

$$\delta_r = \frac{L}{K_{Ti,r}}\sqrt{2\ln\frac{C_{AL}}{C_{Am}}}. \tag{9}$$

Le profil de la concentration du réactant gazeux dans la zone de réaction ($l_m < l < L$) est obtenu par la résolution de l'équation (6) avec les conditions à la limite suivantes :

$$\begin{cases} D_{Ar}\dfrac{\mathrm{d}C_{Ar}}{dl} = k_{tA}(C_{A0} - C_{Ar}) & \text{pour } l = L, \\ C_{Ar} = C_{Am} & \text{pour } l = l_m. \end{cases} \tag{10}$$

La différence par rapport au modèle général présenté dans les travaux antérieurs [4,], [5], [8] consiste dans l'introduction d'un degré plus élevé de généralisation par le fait que la concentration du réactant gazeux à l'interface, entre le milieu non-réactionnel et la zone de réaction, est considérée comme ayant une très petite valeur, C_{Am}, mais plus grande que zéro (fig. 1).

Le réactant gazeux qui diffuse à travers la zone de réaction présente une grande variation de concentration. Vers le côté intérieur de la zone, sur une distance qui ne peut pas être négligée, la concentration aura des valeurs très petites, la vitesse de réaction sera très petite aussi et la contribution de cette zone au processus de transformation chimique sera insignifiante. Par conséquent nous considérons qu'à la fin du premier stade les concentrations aux deux extrémités de la zone de réaction sont C_{AL} et C_{Am}. La valeur de C_{Am} peut être admise comme étant 100 ou 1 000 fois plus petite que C_{AL}.

La solution de l'équation (6), avec les conditions à la limite (10), est :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = -\frac{\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda)}{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m)} + \frac{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m)} \times$$
$$\times \frac{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m) - (K_{Ti,r}/K_{Sh,r})\operatorname{sh}K_{Ti,r} - \operatorname{ch}K_{Ti,r}}{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)] + (K_{Ti,r}/K_{Sh,r})\operatorname{ch}[K_{Ti,r}(1-\lambda_m)]}. \tag{11}$$

À la fin du premier stade, pour $\lambda_r + \lambda_m = 1$, l'équation (11) devient :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda)}{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}[K_{Ti,r}(1-\lambda_r)]} + \frac{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}[K_{Ti,r}(1-\lambda_r)]} \times$$
$$\times \frac{(C_{A0}/C_{Am})\operatorname{ch}[K_{Ti,r}(1-\lambda_r)] - (K_{Ti,r}/K_{Sh,r})\operatorname{sh}K_{Ti,r} - \operatorname{ch}K_{Ti,r}}{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda_r) + (K_{Ti,r}/K_{Sh,r})\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_r)}. \tag{12}$$

Sur la fig. 2 sont représentés les profils de la concentration du réactant gazeux conformément à l'équation (12) pour différentes valeurs du rapport C_{A0}/C_{Am} et du comparateur Thiele[1]), dans le cas où la résistance à la diffusion dans la couche limite extérieure est négligeable ($K_{Sh,r} = \infty$) et le modèle est homogène ($\lambda_r = 1$).

---

[1]) On a introduit la notion de comparateur ou nombre de comparaison pour K_{Sh} pour le différencier du nombre Sherwood du transfert de masse. Ce dernier contient le rapport entre le coefficient de transfert dans la couche limite d'une phase et le coefficient de diffusion moléculaire dans la même phase. Le comparateur Sherwood contient le rapport entre le coefficient de transfert de la couche limite externe de la phase gazeuse et le coefficient effectif de diffusion dans la zone de réaction. Il représente donc une mesure du rapport entre les vitesses de deux processus élémentaires qui ont lieu dans des phases différentes. En fonction de sa valeur on peut établir le processus élémentaire limitant. Le comparateur Thiele représente le rapport entre les vitesses de deux processus élémentaires différents et sa valeur fournit des informations sur le processus limitant. Puisqu'il a la même signification que le comparateur Sherwood on lui a donné le nom de comparateur Thiele.

Conformément à l'équation (12), la famille de courbes pour différentes valeur du comparateur T h i e l e a un point commun sur l'ordonnée à $C_{Ar} = C_{Am}$.

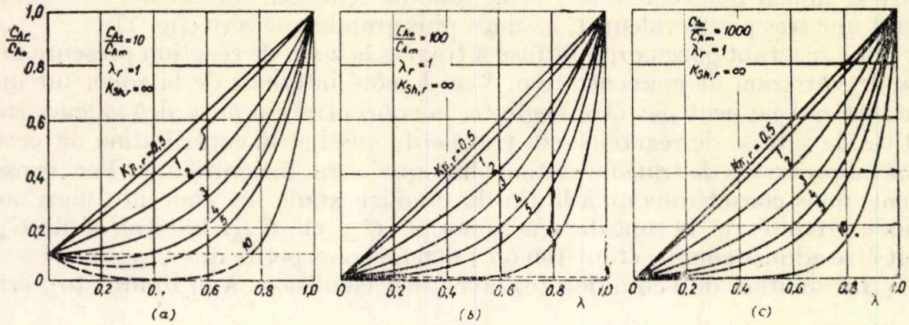


Fig. 2. — Les profils de concentration du réactant gazeux pour différentes valeurs du paramètre $K_{Ti,r}$ et du rapport C_{A0}/C_{Am}.

Pour des petites valeurs du comparateur T h i e l e, lorsque c'est la réaction chimique le processus élémentaire limitant, la concentration du réactant varie de $C_{Ar} = C_{A0}$ sur la surface externe à $C_{Ar} = C_{Am}$ à la limite intérieure. Pour des valeurs plus grandes du comparateur T h i e l e c'est la diffusion interne qui devient le processus élémentaire limitatif ; la réaction découle dans une zone de grosseur limitée selon le modèle général et la concentration du réactant A atteint la valeur C_{Am} à $\lambda > 0$. Les courbes représentées sur la fig. 2 ont été tracées pour le modèle homogène ($\lambda_r = 1$), mais, comme il s'ensuit de l'équation (9), λ_r est inversement proportionnel à $K_{Ti,r}$. Donc au delà d'une certaine valeur de $K_{Ti,r}$ le modèle ne peut plus être homogène et c'est pourqoi les courbes tracées pour des valeurs du comparateur T h i e l e de l'ordre de grandeur 4, 5 et 10 présentent un minimum qui n'a pas de sens.

Quand $C_{Am} \ll C_{A0}$ l'équation (12) prend la forme simplifieé :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (K_{Ti,r}/K_{Sh,r}) \coth (K_{Ti,r}\lambda_r)} \cdot \frac{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)]}{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda_r)}. \tag{13}$$

C'est une équation identique à celle de la répartition de la concentration du réactant gazeux à la fin du premier stade pour le cas où $C_{Am} = 0$ [8].

Pour le modèle homogène, $\lambda_r = 1$ et $\lambda_m = 0$, et le profil de la concentration du réactant gazeux est rendu par l'expression :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (K_{Ti,r}/K_{Sh,r}) \coth K_{Ti,r}} \cdot \frac{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda)}{\operatorname{sh} K_{Ti,r}}. \tag{14}$$

À la surface du granule, pour $\lambda = 1$, $C_{Ar} = C_{AL}$ et de l'équation (13) il résulte :

$$\frac{C_{AL}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+(K_{Ti,r}/K_{Sh,r})\coth(K_{Ti,r}\lambda_r)}. \tag{15}$$

Lorsque la résistance à la diffusion dans la couche limite externe est négligeable ($K_{Sh,r} = \infty$), de la dernière équation il ressort $C_{AL} = C_{A0}$.

Après utilisation de l'équation (15), l'équation (9) fournit la relation

$$\delta_r^2 \frac{K_{Ti,r}^2}{L^2} = 2\ln\frac{C_{A0}}{C_{Am}} \cdot \frac{1}{1+\dfrac{K_{Ti,r}/L}{K_{Sh,r}/L}\coth\left(\dfrac{K_{Ti,r}}{L}\lambda_r\right)}. \tag{16}$$

La relation (16) permet la détermination de l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade, en fonction des propriétés des réactants dans différentes conditions de développement du processus.

2. 2. Deuxième stade

Dans le stade de déplacement de la zone de réaction à l'intérieur du granule trois zones existent simultanément : la zone du milieu non-réactionnel, la zone de réaction et la zone de cendre (fig. 3). Au fur et à mesure que le réactant gazeux diffuse à l'intérieur du granule, le réactant solide se consomme et la zone de réaction se déplace vers l'intérieur. Le deuxième stade se termine en même temps que la disparition du milieu non-réactionnel.

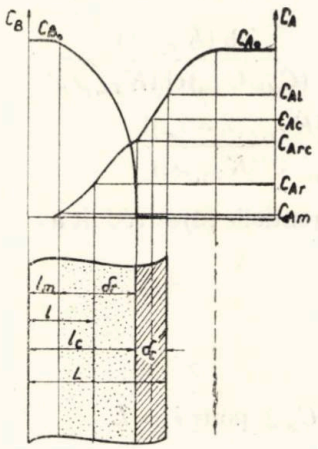


Fig. 3. — Le profil de la concentration du réactant gazeux au deuxième stade.

L'épaisseur de la zone de réaction, en partant des mêmes considérations faites pour le premier stade et par la modification des limites d'intégration, est obtenue à l'aide de la relation :

$$(17) \qquad \int_{l_m}^{l_c} (l - l_m)\, \mathrm{d}l = \frac{L^2}{K_{Ti,r}^2} \int_{C_{Am}}^{C_{Arc}} \frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{C_{Ar}}.$$

Après l'intégration, en tenant compte de la condition $\lambda_c - \lambda_m = \lambda_r$, il s'ensuit que :

$$(18) \qquad \delta_r = \frac{L}{K_{Ti,r}} \sqrt{2 \ln \frac{C_{Arc}}{C_{Am}}}.$$

La concentration du réactant gazeux à l'interface entre la zone de cendre et celle de réaction peut être déterminée en imposant la condition :

$$(19) \qquad D_{Ar} \frac{\mathrm{d}C_{Ar}}{\mathrm{d}l} = D_{Ac} \frac{\mathrm{d}C_{Ac}}{\mathrm{d}l}.$$

Le profil de la concentration du réactant gazeux dans la zone de réaction et de cendre se détermine par la résolution séparée de l'équation (6) pour les deux zones aux conditions à la limite spécifiques.

Pour la zone de réaction les conditions à la limite sont :

$$(20) \qquad \begin{cases} C_{Ar} = C_{Arc} \text{ pour } l = l_c, \\ C_{Ar} = C_{Am} \text{ pour } l = l_m \end{cases}$$

et la solution de l'équation (6) avec ces conditions à la limite prend la forme :

$$(21) \qquad \frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{\mathrm{sh}\,[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)]}{\mathrm{sh}\,(K_{Ti,r}\lambda_r)} \cdot \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} + \frac{\mathrm{ch}\,(K_{Ti,r}\lambda)}{(C_{A0}/C_{Am})\,\mathrm{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m)} - \frac{\mathrm{ch}\,[K_{Ti,r}(1 - \lambda_c)]\,\mathrm{sh}\,[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)]}{(C_{A0}/C_{Am})\,\mathrm{ch}\,(K_{Ti,r}\lambda_m)\,\mathrm{sh}\,(K_{Ti,r}\lambda_r)}.$$

Pour la zone de cendre l'équation différentielle (6) se réduit à :

$$(22) \qquad \frac{\mathrm{d}^2 C_{Ac}}{\mathrm{d}l^2} = 0$$

et les conditions à la limite sont :

$$(23) \qquad \begin{cases} D_{Ac} \dfrac{\mathrm{d}C_{Ac}}{\mathrm{d}l} = k_{tA}(C_{A0} - C_{Ac}) & \text{pour } l = L, \\ C_{Ar} = C_{Arc} & \text{pour } l = l_c. \end{cases}$$

Le profil de la concentration du réactant gazeux dans la zone de cendre sera :

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A0}} = \frac{1-\lambda+1/K_{Sh,c}}{1-\lambda_c+1/K_{Sh,c}} \cdot \frac{C_{Arc}}{C_{A0}} + \frac{\lambda-\lambda_c}{1-\lambda_c+1/K_{Sh,c}}. \tag{24}$$

En dérivant les équations (21) et (24) et en remplaçant les dérivées dans l'équation (19) on obtient la relation :

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{\dfrac{1}{1+K_{Sh,c}(1-\lambda_c)} - \dfrac{K_{Ti,r}}{(C_{A0}/C_{Am})K_{Sh,r}} \cdot \dfrac{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda)}{\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m)} + \dfrac{1}{1+K_{Sh,c}(1-\lambda_c)} + \dfrac{K_{Ti,r}}{K_{Sh,r}} \coth\left[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)\right]}{} + \tag{25}$$

$$+ \frac{\dfrac{K_{Ti,r}}{(C_{A0}/C_{Am})K_{Sh,r}} \cdot \dfrac{\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_c)\operatorname{ch}\left[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)\right]}{\operatorname{sh}\left[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)\right]\operatorname{ch}(K_{Ti,r}\lambda_m)}}{\dfrac{1}{1+K_{Sh,c}(1-\lambda_c)} + \dfrac{K_{Ti,r}}{K_{Sh,r}} \coth\left[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)\right]}$$

Lorsque $C_{Am} \ll C_{A0}$, la dernière équation prend la forme :

$$\frac{C_{Arc}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+(K_{Sh,c}/K_{Sh,r})(1-\lambda_c+1/K_{Sh,c})K_{Ti,r}\coth\left[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)\right]}. \tag{26}$$

L'équation (26) est identique à celle obtenue pour $C_{Am}=0$.
En remplaçant l'équation (26) dans la relation (18) on obtient

$$\delta_r^2 \frac{K_{Ti,r}^2}{L^2} = 2\ln\frac{C_{A0}}{C_{Am}} \cdot \frac{1}{1+(D_{Ar}/D_{Ac})(1-\lambda_c+1/K_{Sh,c})K_{Ti,r}\coth(K_{Ti,r}\lambda_r)}. \tag{27}$$

Si la diffusion à travers la couche de cendre est négligeable ($K_{Sh,c} \to \infty$) l'équation (27) se simplifie, à savoir :

$$\delta_r^2 \frac{K_{Ti,r}^2}{L^2} = 2\ln\frac{C_{A0}}{C_{Am}} \cdot \frac{1}{1+\dfrac{D_{Ar}}{D_{Ac}}\delta_c \dfrac{K_{Ti,r}}{L}\coth\left(\dfrac{K_{Ti,r}}{L}\delta_r\right)}, \tag{28}$$

équation à l'aide de laquelle on peut calculer l'épaisseur de la zone de réaction au second stade.

2.3. Troisième stade

Le stade de la disparition de la zone de réaction se caractérise par la coexistance de la zone de réaction et de la celle de cendre. L'épaisseur de la zone de réaction diminue en partant de la valeur δ_r jusqu'à zéro, comme une conséquence de la consommation du réactant solide, tandis que l'épaisseur de la couche de cendre croît d'une façon continuelle. La fin du troisième stade et par conséquent du processus entier est marqué par la disparition complète de la zone de réaction.

3. Discussions

En prenant pour modèle dans le découlement des réactions non-catalytiques solide — fluide, le modèle général, exposé dans ce travail, on éclaircit le problème de la relation entre l'épaisseur de la zone de réaction, la vitesse de la réaction chimique, l'intensité du flux du réactant gazeux à travers la couche limite externe, la zone de cendre, la zone de réaction et le rapport des concentrations C_{A0}/C_{Am}.

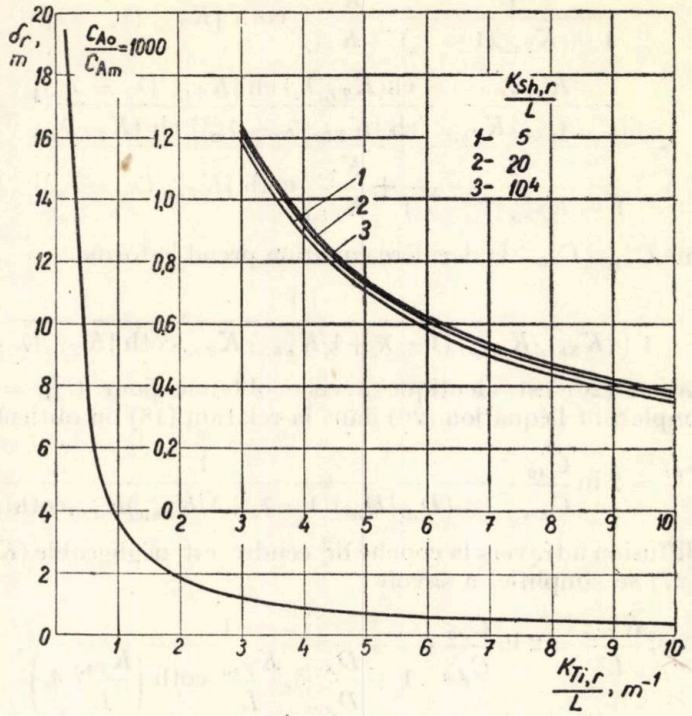


Fig. 4. — Variation de l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade en fonction de $K_{Ti,r}/L$, pour différentes valeurs du rapport $K_{Sh,r}/L$, ($C_{A0}/C_{Am} = 1\,000$).

Les fig. 4 et 5 ilustrent la variation de l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade et au cours du deuxième stade, conformément aux équations (16) et (28), pour des grandes valeurs du rapport des concentrations C_{A0}/C_{Am}.

Le comparateur T h i e l e exerce une influence décisive sur l'épaisseur de la zone de réaction. Au fur et à mesure que la vitesse de la réaction chimique augmente par rapport à la vitesse de diffusion à travers la zone de réaction, l'épaisseur de la zone de réaction diminue (fig. 4 et 5).

On distingue sur les courbes trois domaines. Un premier domaine correspond aux cas où la vitesse de réaction chimique est plus petite que la vitesse de diffusion à travers la zone de réaction. Dans ce cas de petites variations du comparateur T h i e l e ont pour effet de grandes variations de l'épaisseur de la zone de réaction. Ce cas correspond au domaine du modèle homogène ($\lambda_r = 1$).

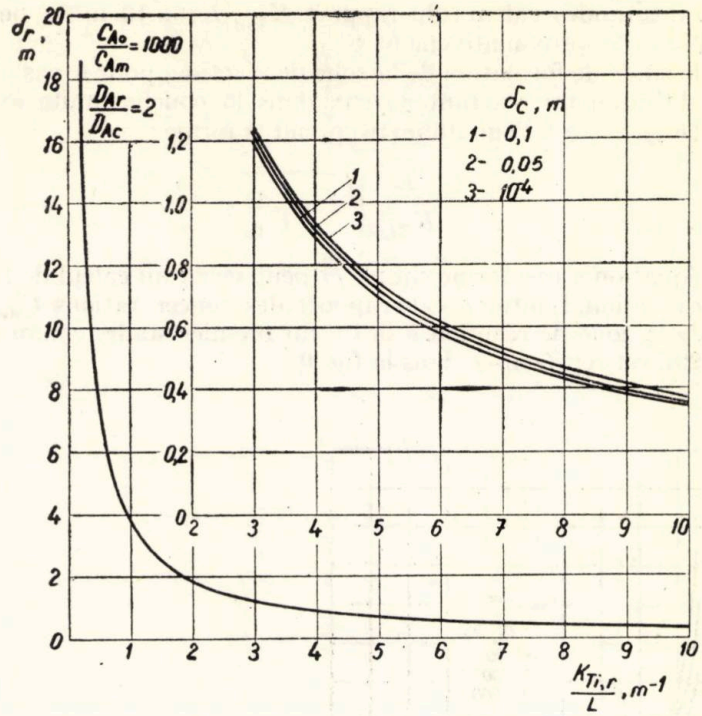


Fig. 5. — Variation de l'épaisseur de la zone de réaction au second stade en fonction de $K_{Ti,r}/L$, pour différentes valeurs de l'épaisseur de la zone de cendre ($C_{A0}/C_{Am} = 1\,000$ et $D_{Ar}/D_{Ac} = 2$).

Le deuxième domaine présente une vitesse de réaction chimique très grande par rapport à la vitesse de diffusion à travers la zone de réaction. De grandes variations du comparateur T h i e l e ont pour effet des modifications insignifantes de l'épaisseur de la zone de réaction. C'est le domaine du modèle hétérogène pour lequel $\lambda_r = 0$.

Dans le domaine intermédiaire de grandes variations du comparateur T h i e l e ont pour effet de grandes variations de l'épaisseur de la zone de réaction. Dans ce domaine les réactions peuvent se développer dans une zone limitée conformément à la condition $0 < \lambda_r < 1$.

Les valeurs de l'épaisseur de la zone de réaction pour les deux stades sont très proches pour un même rapport $K_{Ti,r}/L$.

L'épaisseur de la zone de réaction au second stade diminue en même temps que l'augmentation de la zone de cendre (fig. 5). Cette diminution est pourtant très petite, pratiquement négligeable, pour de petites valeurs relatives de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion à travers la zone de réaction et s'accentue pour des valeurs plus grandes de la vitesse de réaction. Dans un large domaine de variation de l'épaisseur de la zone de cendre, pour de grandes valeurs du rapport $K_{Ti,r}/L$ (8...10 m^{-1}), on constate une diminution d'approximativement 8%.

Dans le stade de formation de la zone de réaction, pour le cas où la résistance à la diffusion du réactant gazeux dans la couche limite externe est négligeable ($K_{Sh,r} = \infty$), l'équation (16) prend la forme :

$$\delta_r = \frac{L}{K_{Ti,r}} \sqrt{2 \ln \frac{C_{A0}}{C_{Am}}}. \tag{29}$$

Cette équation a une forme simple et peut servir au calcul de l'épaisseur de la zone de réaction. L'influence du rapport des concentrations C_{A0}/C_{Am} sur l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade, conformément à l'équation (29), est représentée dans la fig. 6.

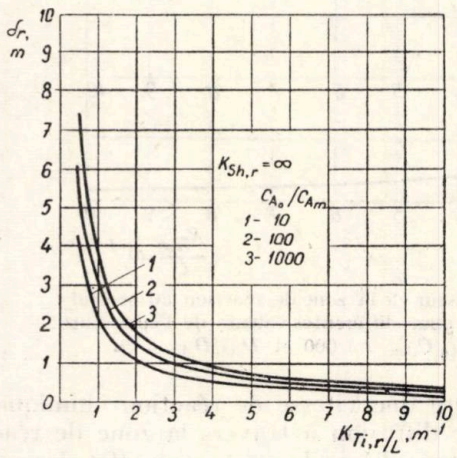


Fig. 6. — La variation de l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade en fonction de $K_{Ti,r}/L$, pour différentes valeurs du rapport C_{A0}/C_{Am} et $K_{Sh,r}=\infty$.

L'épaisseur de la zone de réaction croît, assez lentement, en même temps que la diminution de la concentration du réactant gazeux à l'interface située entre la zone de réaction et le milieu non-réactionnel, C_{Am}. Sur un large domaine de variation du rapport entre la vitesse de la réaction chimique et la vitesse de diffusion à travers la zone de réaction, pour une augmentation du rapport C_{A0}/C_{Am} de 100 à 1 000, correspond un accroissement relatif de l'épaisseur de la zone de réaction de 20%.

En tenant compte qu'une diminution de la concentration du réactant gazeux de 100 fois détermine la diminution dans la même mesure de la vitesse de réaction et que l'apport au processus global de transformation chimique, fourni par la zone où C_{Ar}/C_{Am} est plus petit que 100 est insignifiant, on peut admettre pour ce rapport des valeurs situées entre 100 et 1 000.

De l'analyse des fig. 4 et 5 il résulte que la grosseur de la zone de réaction pendant le second stade est approximativement constante et égale à l'épaisseur de la zone de réaction à la fin du premier stade.

Le calcul de l'épaisseur de la zone de réaction peut être effectué avec une suffisante précision, à l'aide de la relation (29), si l'on admet pour le rapport C_{A0}/C_{Am} des valeurs situées entre les limites précisées ci-dessus.

Par la suite on peut essayer de généraliser le modèle, en introduisant l'expression simplifiée de l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction (équation (29)) dans les équations qui fournissent la répartition de la concentration du réactant gazeux dans la zone de réaction, établies antérieurement. L'équation (29) est valable pour la fin du premier stade. Compte tenu que pendant le deuxième stade l'épaisseur de la zone de réaction ne présente pas une variation importante, on peut l'appliquer aussi au deuxième stade.

L'équation (29) peut être écrite sous la forme :

$$\delta_r = \frac{B}{K_{Ti,r}}, \tag{30}$$

ou :

$$B = \sqrt{2 \ln \frac{C_{A0}}{C_{Am}}}.$$

Pour la fin du premier stade, la répartition de la concentration du réactant gazeux (équation (13)), en effectuant la substitution (30), prend la forme :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + (K_{Ti,r}/K_{Sh,r}) \coth B} \cdot \frac{\operatorname{sh}[B - K_{Ti,r}(1-\lambda)]}{\operatorname{sh} B}. \tag{32}$$

Dans la dernière équation il faut que la condition :

$$B - K_{Ti,r}(1-\lambda) \geqslant 0. \tag{33}$$

soit satisfaite.

Puisque $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$, de la dernière équation ressort la condition :

$$K_{Ti,r} \geqslant B. \tag{34}$$

Pour des valeurs du paramètre $B > 3$, qui correspondent aux valeurs des concentrations C_{A0}/C_{Am} plus grandes que 100, coth B a une valeur approximativement égale à l'unité et l'équation (32) prend la forme :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+K_{Ti,r}/K_{Sh,r}} \cdot \frac{\operatorname{sh}[B - K_{Ti,r}(1-\lambda)]}{\operatorname{sh} B}. \tag{35}$$

Pour des valeurs $K_{Ti,r} \leqslant B$, le cas s'étudie tout comme celui lorsque $K_{Ti,r} = B$ et $\lambda_r = 1$ (modèle homogène) ; l'équation (35) devient :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+K_{Ti,r}/K_{Sh,r}} \cdot \frac{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda)}{\operatorname{sh} K_{Ti,r}}, \tag{36}$$

identique à l'équation (14) valable pour le modèle homogène.

Pour $\lambda = 1$, $C_{Ar} = C_{AL}$ et l'équation (36) se simplifie, à savoir

$$\frac{C_{AL}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+K_{Ti,r}/K_{Sh,r}}. \tag{37}$$

L'équation (37) peut servir à calculer la concentration du réactant gazeux à la surface du réactant solide dans le cas du modèle homogène,

Des considérations mentionnées ci-desous il en résulte que l'équation (30) peut être utilisée aussi pour le deuxième stade. Pour calculer la repartition de la concentration du réactant gazeux dans la zone de réaction, pour des valeurs très petites de la concentration C_{Am} , l'équation (21) prend la forme :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(\lambda - \lambda_m)]}{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda_r)} \cdot \frac{C_{Arc}}{C_{A0}}. \tag{38}$$

En remplaçant l'équation (26) dans l'équation (38) on obtient

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+(K_{Sh,c}/K_{Sh,r})(1-\lambda_c+1/K_{Sh,c})K_{Ti,r}\coth[K_{Ti,r}(\lambda_c-\lambda_m)]} \times \times \frac{\operatorname{sh}[K_{Ti,r}(\lambda-\lambda_m)]}{\operatorname{sh}(K_{Ti,r}\lambda_r)}. \tag{39}$$

En remplaçant l'équation (30) dans la dernière on arrive à la relation:

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+(K_{Sh,c}/K_{Sh,r})(1-\lambda_c+1/K_{Sh,c})K_{Ti,r}\coth B} \times \times \frac{\operatorname{sh}[B - K_{Ti,r}(1-\lambda)]}{\operatorname{sh} B}. \tag{40}$$

Dans la dernière équation il faut que la condition (34) soit aussi satisfaite et pour $B > 3$ l'équation (40) se simplifie :

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{1+(K_{Sh,c}/K_{Sh,r})(1-\lambda_c+1/K_{Sh,c})} \cdot \frac{\operatorname{sh}[B - K_{Ti,r}(1-\lambda)]}{\operatorname{sh} B}. \tag{41}$$

On peut faire de telles généralisations pour toutes les équations qui sont nécessaires dans les calculs spécifiques aux réactions non-catalytiques solide—— fluide.

4. Conclusions

Dans la littérature, jusqu'à présent, on a décrit plusieurs modèles qui rendent compte du mécanisme des réactions non-catalytiques hétérogènes. Le critérium pour la détermination du modèle selon lequel se déroule une telle réaction est l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction. Jusqu'à présent dans la littérature on n'a pas proposé une équation pour calculer l'épaisseur adimensionnelle de la zone de réaction et c'est ce qu'on a poursuivi dans le présent travail.

Les équations établies permettent le calcul de l'épaisseur de la zone de réaction à l'aide des coefficients de transfert de masse à travers le filme limite externe, des coefficients effectifs de diffusion dans la zone de cendre et dans la zone de réaction et de la constante de la vitesse de réaction. Les calculs ont été effectués seulement pour des réactions de premier ordre.

En connaissant ces propriétés et les dimensions des granules, on peut préciser *a priori* le modèle selon lequel se développera une certaine réaction non-catalytique hétérogène.

Ce qui est important et ressort de l'analyse théorique c'est le fait qu'au stade du déplacement de la zone de réaction, l'épaisseur de la zone de réaction ne souffre pas de modifications essentielles. Cette observation permet l'utilisation de l'équation (29), avec une précision assez bonne pour de grandes valeurs du rapport des concentrations C_{A0}/C_{Am}, aussi bien à la fin du premier stade qu'au second stade.

Notations

a — coefficient stoechiométrique, [adimensionnel]
A — surface de transfert de masse, [L^2],
B — paramètre défini par l'équation (31), [adimensionnel],
C_A — concentration du réactant gazeux, [mol/L^3],
C_{A0} — dans la masse de la phase gazeuse, [mol/L^3],
C_{AL} — à la surface du granule, [mol/L^3],
C_{Ac} — dans la couche de cendre, [mol/L^3],
C_{Ar} — dans la zone de réaction, [mol/L^3],
C_{Arc} — à l'interface entre la zone de réaction et la zone de cendre, [mol/L^3],
C_{Am} — à l'interface entre la zone de réaction et le milieu non-réactionnel, [mol/L^3],
C_B — concentration du réactant solide, [mol/L^3],
C_{B0} — concentration initiale, [mol/L^3],
D_A — coefficient effectif de diffusion, [L^2/T],
D_{Ac} — dans la couche de cendre, [L^2/T],
D_{Ar} — dans la zone de réaction, [L^2/T],
k_{tA} — coefficient de transfert de masse à travers la couche limite externe, [L/T],
k_v — constante de la vitesse de la réaction rapportée au volume, [L^3/mol T],
$K_{Sh,c} = k_{tA}L/D_{Ac}$ — comparateur Sherwood pour la zone de cendre, [adimensionnel],
$K_{Sh,r} = k_{tA}L/D_{Ar}$ — comparateur Sherwood pour la zone de réaction, [adimensionnel],

$K_{Tl,r} = L\sqrt{ak_v C_{B0}/D_{Ar}}$ — comparateur Thiele pour la zone de réaction, [adimensionnel],
l — distance dans la direction de la diffusion, [L],
l_c — distance jusqu'à l'interface entre la zone de réaction et celle de cendre, [L],
l_m — distance jusqu à l'interface entre le milieu non-réactionnel et la zone de réaction, [L],
L — dimension du solide, [L],
r_A — vitesse de transformation chimique du réactant gazeux, [mol/L^{3}T],
r_r — vitesse de réaction, [mol/L^{3}T],
r_d — vitesse de diffusion dans la zone de réaction, [mol/L^{3}T],
R — rayon du granule, [L],
t — temps, [T],
V — volume, [L^3],
δ_r — épaisseur de la zone de réaction, [L],
δ_c — épaisseur de la zone de cendre, [L],
$\lambda = l/L$,
$\lambda_c = l_c/L$,
$\lambda_m = l_m/L$,
$\lambda_r = \delta_r/L$ — épaisseur relative de la zone de réaction, [adimensionnel].

Reçue le 1 février 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Yagi S., Kunii D., Fifth International Symposium on Combustion, Reinhold, New York, 1955, 231.
2. Ausman J. M., Watson C. C., Chem Engng. Sci., **17**, 323 (1962).
3. Ishida M., Wen C. Y., Amer. Inst. Chem. Engrs. J., **14**, 311 (1968).
4 Tudose R. Z., Bul. Inst. polit. Iași, XVI (XX), *1—2*, 241 (1970).
5. Tudose R. Z., Rev. Chim. (Bucarest), XXI, *4*, 231 (1970).
6. Tudose R. Z., Génie Chimique, **104**, *2*, 236 (1971).
7. Tudose R. Z., Lungu M., Bul. Inst. polit. Iași, XVI (XX), *3—4*, s. II, 75 (1970).
8. Tudose R. Z., Lungu M., Simionescu Cr., Cellulose Chem. Tech., **6**, 333 (1972).
9. Tudose R. Z., Merică E., Bul. Inst. polit. Iași, XVIII (XXII), *1—2*, s. II, 43 (1972).

STABILIREA MODELULUI PENTRU REACȚII CHIMICE NECATALITICE SOLID — FLUID

(Rezumat)

Criteriul pentru caracterizarea modelului după care decurge o reacție chimică necatalitică eterogenă îl constituie grosimea adimensională a zonei de reacție. Pe baza ecuațiilor modelului general ce descrie aceste reacții s-au stabilit relații de calcul ale grosimii zonei de reacție. Cunoscînd coeficienții de transfer de masă prin stratul limită exterior, coeficienții efectivi de difuzie, constanta vitezei de reacție și dimensiunile granulei, se poate calcula grosimea adimensională a zonei de reacție și deci preciza cu anticipație modelul după care are loc reacția.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

D.C. 661.321

MACROKINETICS OF $NaHCO_3$ THERMICAL DECOMPOSITION

IV. INFLUENCE OF THE INITIAL SIZE OF THE $NaHCO_3$ GRANULES AND OF THE CIRCULATION VELOCITY OF THE GASEOUS PHASE

BY

LIVIA IFRIM and C. CALISTRU

1. Introduction

The work to be described in this paper is an extension of the previous study carried out by the authors on the kinetics of $NaHCO_3$ thermical decomposition; in a series of previous papers [1]...[3] the results concerning the macrokinetics and mathematical modelling of the above mentioned process in the range of the low temperatures have been reported. Further on, in the present paper, the results regarding the influence of the initial size of the solid granules and the circulation velocity of the gaseous phase, on the overall rate of process, at moderate temperatures, are presented. Their analysis will alow to detach a series of partial and integral conclusions referring to the performed investigation.

2. Theory

The $NaHCO_3$ thermical decomposition process can be represented by the characteristic equation [4]:

$$(1)\quad [NaHCO_3 + A_1'']_{s_1} + [CO_2 + H_2O + A_2'']_g \rightarrow [NaHCO_3 + A_1'']_{s_1} + [Na_2CO_3]_{s_2} + [CO_2 + H_2O + A_2'']_g.$$

The elemental macroscopic process of mass transformation included in the characteristic equation are the following:

$$(2.1)\quad 2NaHCO_3 \leftrightarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O, \qquad (2.2)\quad [Na_2CO_3]_{s_1} \leftrightarrows [Na_2CO_3]_{s_2},$$

$$(2.3)\quad [CO_2]_{s_1} \leftrightarrows [CO_2]_g, \qquad (2.4)\quad [H_2O]_{s_1} \leftrightarrows [H_2O]_g.$$

In addition, the $NaHCO_3$ thermical descomposition process includes macroscopic elemental processes of mass transformation and transfer, as well as macroscopic elemental processes of energy transformation and transfer.

Taking into account, for the first step of the research, only the macroscopic elemental processes of transformation and mass transfer, on the basis of the macrokinetic theory [4], [5], the mechanism of the considered process can be presented by the following schemes of structures (Figs. 1...3):

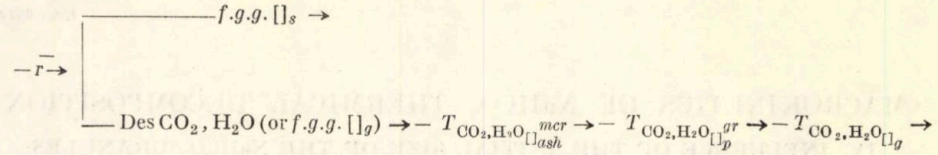


Fig. 1. — Structure of $NaHCO_3$ thermical decomposition process when the chemical reaction takes place in each macroscopic point of the granule.

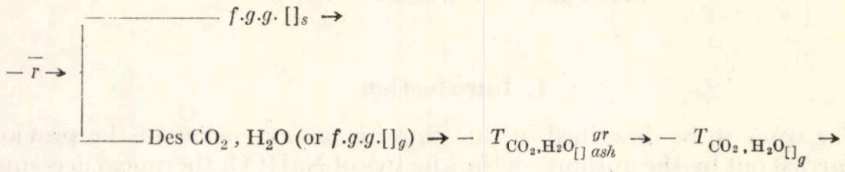


Fig. 2. — Structure of $NaHCO_3$ thermical decomposition process when the reaction takes place on the surface of the unreacted core.

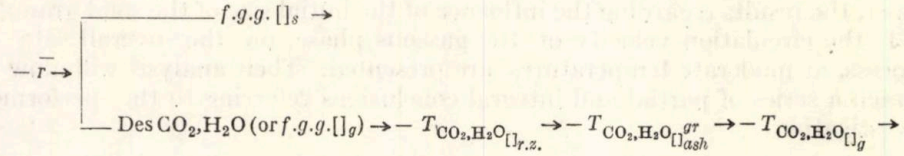
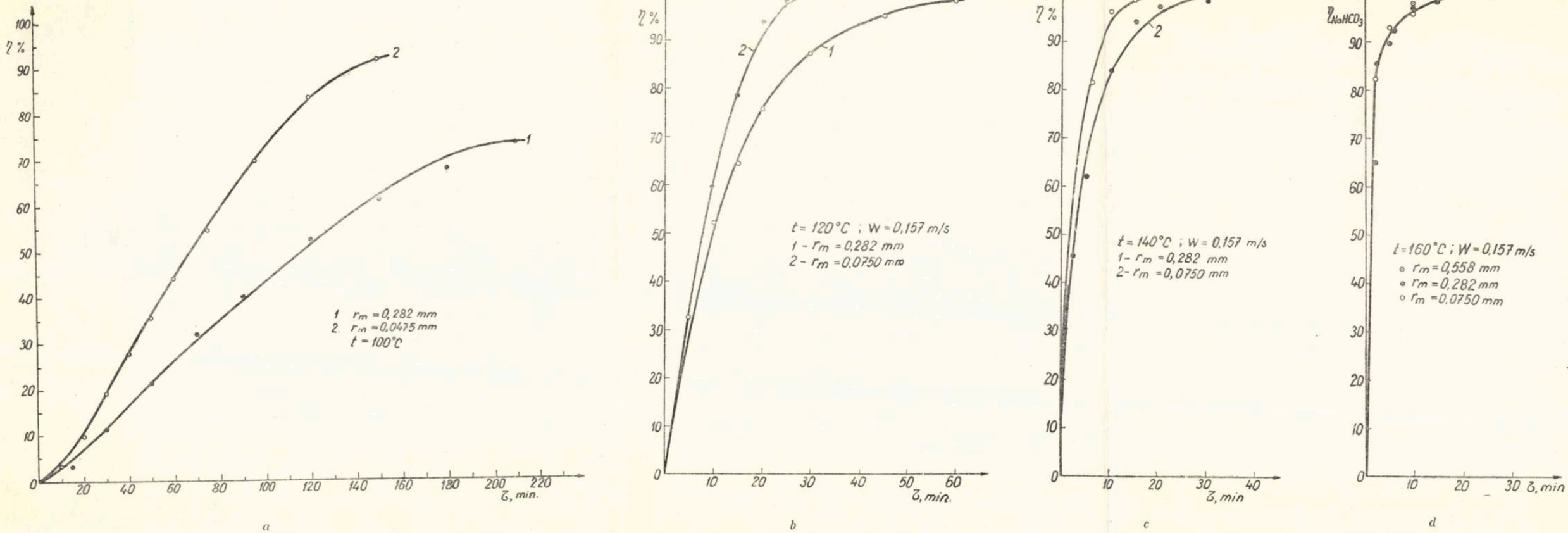


Fig. 3. — Structure of $NaHCO_3$ thermical decomposition process when the chemical reaction takes place inside of the certain zone of the granule.

As it comes out from the schemes above presented, the specificity of each mechanism is determined by the ratio between the rate of the transformation and mass transfer processes and, consequently, by the place of the reaction development : each macroscopic point of the granule, the surface of unreacted core or a limited zone in the inside of the granule.

As is well known, the $NaHCO_3$ thermical decomposition reaction is an endothermal one, its thermic effect, $\Delta_R H^0_{298}$, being of 130,6 KJ/mole. Therefore, the realization of the process needs a continue heat supply from the carrying agent to the place of the chemical reaction development. In the case of chemical processes that include the endothermic reaction is easy to reach the conditions in which, the heat transfer having a low rate, it can have an important influence on the overall rate of the process ; in such conditions, this aspect in the mathematical modelling of the process cannot be neglected.



a b c d

Fig. 4. — Kinetical curves obtained for different initial size of $NaHCO_3$ granules.

The importance of the heat transfer processes on the development of the entire process can be evidenced by the following restrictive conditions :

a) Rate of the heat transfer is larger that rate of the heat utilization at the place of the chemical reaction development. It can be easily detached the conclusion that, in this case, the macrokinetic and mathematical modelling of the process can be done only on the basis of the mass transformation and transfer processes, neglecting the processes referring to the heat transfer. The macrokinetic mechanisms presented in Fig. 1...3, in accordance with this limiting condition, were established.

b) Rate of the heat transfer is less that rate of heat utilization. In such conditions appears, obviously, the conclusion according with, the controlling effect on the process development will be played by the steps which are referring to the heat exchange. This situation will determine the remarcable modifications concerning the process modelling.

In order to distinguish this case from that previously analysed, the macrokinetic and mathematical models of the process will be called the thermical models.

3. Experiments

On the basis of the experimental data both previously reported and now obtained, the authors want to establish the real conditions in which the mathematical description of the $NaHCO_3$ thermical decomposition will can be done according with either of the above mentioned models.

The experiments were carried out using the equipment previously described [1], maintaining the same conditions referring to the reactor hydrodynamics, characteristics of the reactant solid phase as well as the appreciation way of the process development.

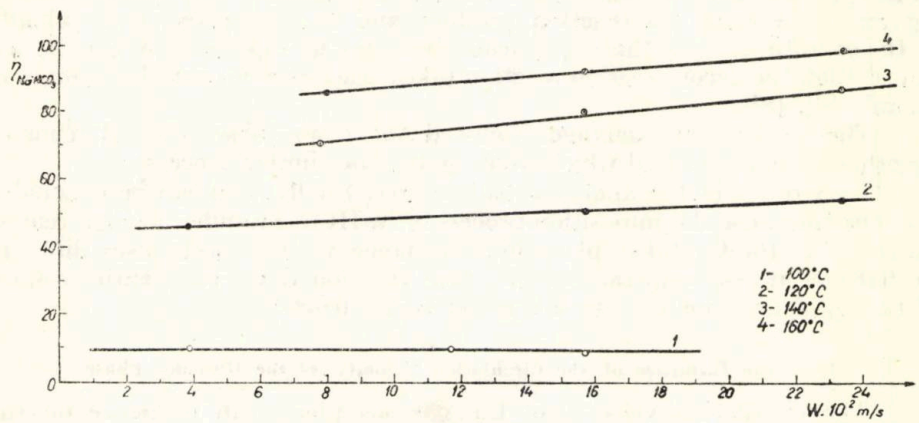


Fig. 5. — Dependence of the transformation degree, η_{NaHCO_3} [%], vs. circulation velocity of the gaseous phase, w, [m/s].

The specifical influence of the initial size of the solid granules and circulation velocity of the gaseous phase, on the overall rate of the process are below presented in form of kinetical curves; the researched interval was: for temperature 100°...160°C, for circulation velocity of the gaseous phase 0,09...0,235 m/s, for mean radii of the granules 0,0475...0,558 mm.

Thus, the diagrams from Fig. 4 contain the results regarding the influence of the initial size of the $NaHCO_3$ granules at temperatures of 100°, 120°, 140° and 160°C and the diagrams represented in Fig. 5 contain the results regarding the influence of the circulation velocity of the gaseous phase.

The data presented in Fig. 5 were obtained by division into sections the corresponding kinetical curves for a period of 10 min (granules with $r_m = 0{,}0750$ mm, air as gaseous phase).

4. Analysis

4. 1. The Influence of the $NaHCO_3$ Granule Size

Analysing the kinetic curves which include this dependence (Fig. 4) it comes out that, similarly to the situation met when the CO_2 concentration of the gaseous phase was investigated [3], the influence of the solid granules size is not the same throughout the temperature range. Thus, in the temperature interval of 100°...140°C, the influence of the granule size on the overall rate of the process is more or less important, it becomes smaller and smaller when the temperature is greater, so that at temperature of 160°C the three utilized in experiments classes of granules had relatively the same behaviour.

Such a result could be explained taking into account the macrokinetic possible mechanisms for the development of the thermical decomposition process (Figs. 1...3). Thus, when the size of solid does have a certain influence on the process rate, this can be considered as taking place entirely on the limiting surface between the reaction product and the unreacted core [6]...[8]. In the conditions when this dependence becomes unimportant, it can be assumed that the decomposition reaction takes place throughout the volume of granule [6], [8].

The mechanism exchange discussed above was observed and reported by other authors [9], [10] which investigated the similar processes.

As a result of the analyses made above, finally, one can be concluded that the thermical decomposition process of $NaHCO_3$ granules, at high temperatures ($t \geqslant 160$°C), takes place in accordance with a mechanism different to that met at low temperatures (chemical reaction develops in entire volume of the solid and not on the unreacted core surface).

4. 2. The Influence of the Circulation Velocity of the Gaseous Phase

The circulation velocity of the gaseous phase can influence on the decomposition process rate by modifiying the rate of the mass and heat transfer processes, which make up the entire process. In same cases, one can get the

simple dependences between the corresponding kinetical parameters, but in majority of cases the dependences occur as being very complex, due to the simultaneous effects of the parameters. Such a situation could be met in the studied process, when the variation of the circulation velocity of the gaseous phase produces both modifications on the rate of mass and heat transfer. In order to avoid this fact, the experiments were designed and performed in such a manner that only one dependence to be studied.

Thus, performing experiments in which the gaseous products were continuously eliminated by air, one can assume that, in isothermical conditions, the rate of mass transfer process is not sensitively influenced by variation of the gaseous phase, and, consequently, latter, does act especially over the rate of the heat transfer. The experimental obtained results are presented in Fig. 5.

Analyses of these results led us to the following conclusions :

a) At low temperatures ($t < 120^{\circ}C$), in the given experimental conditions, the variation of the circulation velocity of the gaseous phase does not determine modifications of the overall rate of the process.

b) At temperatures higher than 120°C, although less obvious at the begining of the interval, this influence becomes more important with the temperature increasing ; due to some low values of the heat transfer coefficient for the contact model employed [12], [14], [15] the increasing of the process rate with the increasing of the circulation velocity of the gaseous phase is of mean magnitude.

c) The dependence of the process rate on the circulation velocity of the gaseous phase has a linear character throughout the variation interval of the transformation degree of $NaHCO_3$.

d) In the studied temperature interval one can be considered that the above mentioned dependence points out the possible influence of the heat transfer on the rate of the entire process. This result is very important for knowing the kinetics of the investigated process and for its modelling. Also, it will make up the summary literature informations regarding this problem [17].

5. Conclusions

Taking into account the previous published and the present results, we can emphasize the following principal conclusions regarding the macrokinetics of $NaHCO_3$ thermical decomposition process :

1. In the temperature range of 100°...160°C the principal kinetical parameters which have a specific influence on the thermical decomposition are : temperature, composition and circulation velocity of gaseous phase and size of granules.

2. Such a simultaneous influence of all kinetical parameters does evidently that in these conditions the thermical decomposition of $NaHCO_3$ is a complex process because its overall rate is determined by both mass and heat transformation and transfer processes. In this case the mathematical modelling must be done by means of some combined models.

3. At the temperatures higher than 160°C, as it comes out from our experimental data, the influence of CO_2 content of the gaseous phase, and, also, the influence of the initial size of granules on the overall rate of the process becomes insignificant.

Since at this temperature the influence of the circulation velocity of the gaseous phase is still significant, we postulated the hypothesis according with, in such conditions, in the development of the decomposition process, the heat transfer will have the controlling role. Therefore, the mathematical modelling of the process must be done by means of the thermical models.

4. The results reported above alow to point out some important conclusions regarding the ways for the intensification of the thermical decomposition of $NaHCO_3$ at the industrial scale.

Notations

f.g.g.	— elemental process of formation and growing of germs,
Des	— elemental process of desorption,
T	— elemental process of mass transfer,
r.z.	— reaction zone,
s, g	— solid, gas,
mcr, gr	— monocrystal, granule,
p	— pore,
r	— mean radius of grain,
τ	— time,

Received, December 18, 1973

Polytehnic Institute, Jassy,
Department of Anorganic Chemical Technology

REFERENCES

1. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *3—4*, 209 (1968).
2. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XV (XIX)**, *3—4*, s. III, 25 (1969).
3. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIX (XXIII)**, *1—2*, s. III, 51 (1973).
4. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice*. EDP, Buc. 1972.
5. Calistru C., Leonte C., Ind. Chimique Belge, C. R. du XXXVI-e Congrès International de Chimie Industrielle, Nr. sp., 756 (1967).
6. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1962.
7. Yagi S., Kunii D., Fifth Intern. Symp. on Combustion. Reinhold, New-York, 1955.
8. Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*. J. Wiley and Sons, Inc., New-York, 1969.
9. Продан Е. А., Павлюченко М. М., *Гетерогенные химические реакций*. Минск, 1965.
10. Зеликман А. Н., Велявская Л. Н., Цветная металлургия, *4*, 71 (1968).
11. Франк-Каменецкий Д. А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Изд. «Наука», М., 1967.
12. Аеров М. Е., Тодес О. М., *Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящем зернистым слоем*. Изд. Химия, М., 1968.

13. Leva M., *Fluidization*. Mc. Graw-Hill Book Comp., New-York, 1969.
14. Bratu E., *Operații și utilaje în industria chimică*. Ed. Tehn., Buc., 1970.
15. Gabor D. J., Chem. Eng. Sci., **25**, *6*, 979 (1970).
16. Ciborowski J., Czarnota T., Przemysl Chem., **42**, *4—5*, 238 (1963).
17. Sugiyama S. a.o., Kagaku Kogaku, **28**, *10*, 810 (1964).

MACROCINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A $NaHCO_3$ (IV)

(Rezumat)

Lucrarea reprezintă o continuare a cercetărilor întreprinse de autori privind modelarea procesului de descompunere termică a $NaHCO_3$. În cadrul acestei cercetări sînt studiate influențele mărimii inițiale a granulelor de solid și a vitezei de circulație a fazei gazoase asupra vitezei globale a procesului. Pe baza acestor date și a celor publicate anterior se detașează condițiile în cadrul cărora descrierea matematică a procesului se va putea face prin intermediul modelelor care privesc transformarea și transferul de masă sau a modelelor care privesc transferul de căldură (modele termice).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. Z. 66.096.65

STUDIUL HIDRODINAMICII STRATULUI FLUIDIZAT CENUȘĂ DE PIRITĂ — AER

DE

I. GRIGORIU și C. CALISTRU

1. Introducere

Realizarea la scară de laborator, cît și la scară industrială a contactului între fazele reactant în strat fluidizat, necesită cercetări de mare profunzime asupra hidrodinamicii acestui model de contact. După cum este cunoscut hidrodinamica stratului fluidizat este determinată de caracteristici specifice sistemului concret. În același timp, nivelul actual de teoretizare a fenomenelor care au loc în strat fluidizat nu permite aplicarea fără rezerve a ecuațiilor existente în literatură pentru calculul parametrilor stratului fluidizat la sisteme concrete.

Rezultă, deci, necesitatea determinării experimentale pe modele a parametrilor importanți, necesari pentru conceperea și proiectarea instalațiilor industriale și chiar a instalațiilor de laborator, în strat fluidizat.

Datorită faptului că pentru stratul fluidizat pirită — aer sau cenușă de pirită — aer, există foarte puține date referitoare la hidrodinamica sa [1], [2], s-au determinat experimental următorii parametri, esențiali pentru caracterizarea hidrodinamică a stratului fluidizat cenușă de pirită — aer: viteza minimă de fluidizare (U_{mf}), viteza de fluidizare (U_f), înălțimea stratului fluidizat (H_{sf}), căderea de presiune prin stratul fluidizat (ΔP_{sf}), densitatea stratului fluidizat (ρ_{sf}) și porozitatea stratului fluidizat (ε_{sf}).

Determinările experimentale au fost efectuate pentru stratul fluidizat cenușă de pirită — aer, întrucît în reactoarele industriale cantitatea de cenușă existentă în strat este mult mai mare decît cantitatea de pirită alimentată. Practic, deci, stratul fluidizat din reactoarele reale conține în cea mai mare parte particule de cenușă.

2. Metodica cercetării experimentale

Instalația experimentală folosită este reprezentată în fig. 1.

Ca model geometric s-a folosit un tub de sticlă (*6*) cu diametrul de 45 mm. La partea inferioară tubul este prevăzut cu un dispozitiv conic de distribuție a aerului (*8*). Debitul de aer a fost măsurat cu rotametrul (*3*), iar căderea de

presiune în dispozitivul de distribuție și prin stratul fluidizat s-a măsurat cu ajutorul manometrelor cu apă (*4*) și cu mercur (*5*).

Pentru măsurarea variației presiunii statice funcție de înălțimea stratului fluidizat s-a folosit sonda (*7*). S-a lucrat cu cenușă de pirită de granulație d_p = 0,095 ; 0,2575 ; 0,565 și 0,900 mm. Raportul H_0/D a fost păstrat constant și egal cu 1, în toate determinările. Cenușa de pirită folosită în experimentări este rezultată din procesul de prăjire în reactoarele de la Combinatul de îngrășăminte, Turnu-Măgurele.

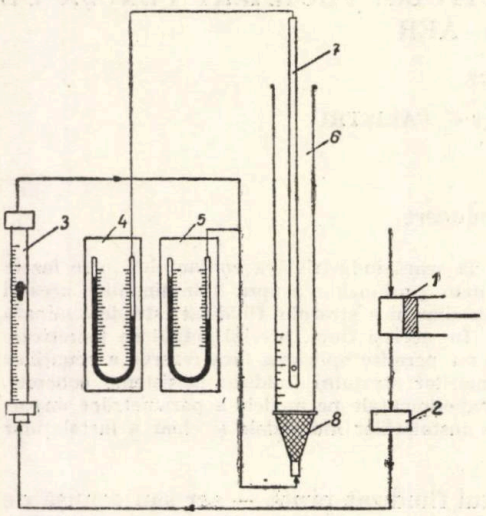


Fig. 1. — Schema instalației experimentale pentru studiul hidrodinamicii stratului fluidizat: *1* — compresor, *2* — vas tampon, *3* — rotametru pentru aer, *4*—manometru cu apă, *5* — manometru cu mercur, *6* — tub de sticlă, *7* — sondă, *8* — dispozitiv conic de distribuție.

3. Interpretarea rezultatelor experimentale

Pentru determinarea vitezei minime de fluidizare s-au trasat diagramele $\Delta P - Vh$, pentru toate granulațiile cercetate [3]...[7]. Pentru determinarea căderii de presiune prin strat s-a trasat în prealabil diagrama $\Delta P - Vh$ în tubul gol, determinîndu-se astfel căderea de presiune în dispozitivul de distribuție, funcție de viteza aerului. Diagramele $\Delta P - Vh$, pentru granulațiile folosite în experiențe, sînt reprezentate în fig. 2...4.

Valorilor maxime ale lui ΔP din figurile de mai sus le corespund valorile experimentale ale vitezelor minime de fluidizare. În tabelul 1 sînt redate valorile vitezei minime de fluidizare, determinate experimental pentru granulațiile folosite și valorile vitezei minime calculate folosind relațiile lui Miller și Logwinuk [8], Ergun [9], Wen și Yu [10] și Leva [4]. În tabel sînt prezentate de asemenea și valorile vitezelor terminale, calculate cu ajutorul unor relații din literatură [3]. Analiza datelor din tabelul 1 arată o bună concordanță a valorilor experimentale ale vitezei minime de fluidizare cu cele calculate.

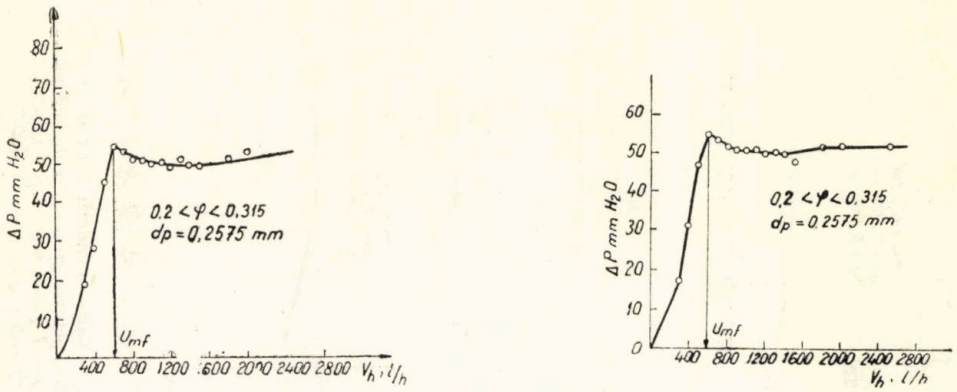


Fig. 2. — Variația căderii de presiune funcție de viteza gazului pentru granulația d_p = = 0,2575 mm : *a* — curba directă, *b* — curba inversă.

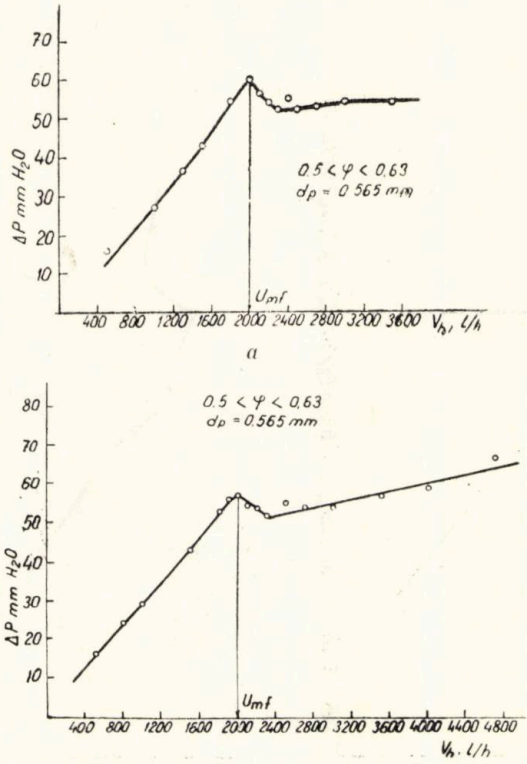


Fig. 3. — Variația căderii de presiune funcție de viteza gazului, pentru granulația d_p = = 0,565 mm : *a* — curba directă, *b* — curba inversă.

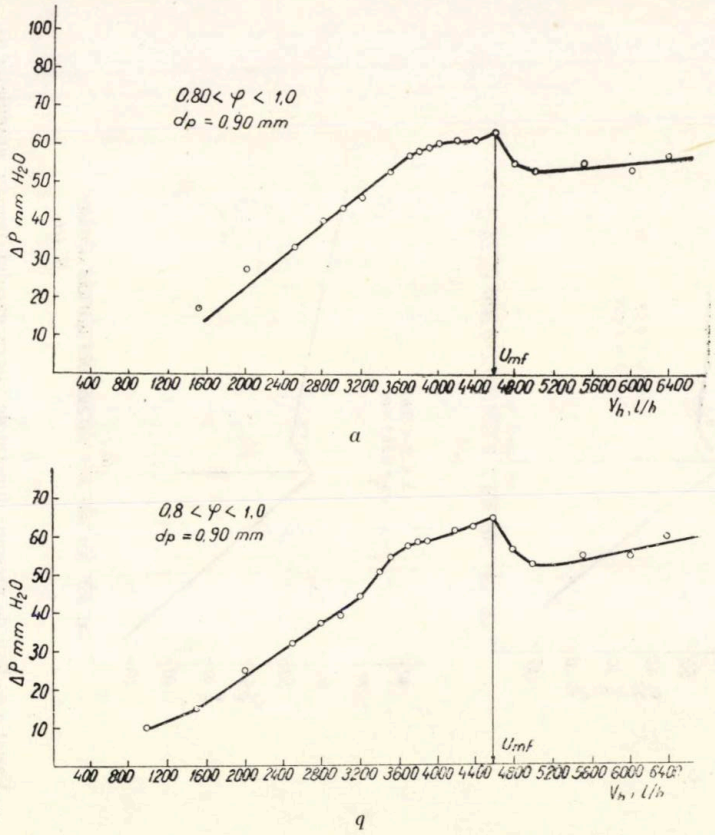


Fig. 4. — Variația căderii de presiune funcție de viteza gazului, pentru granulația $d_p = 0{,}900$ mm : a — curba directă, b — curba inversă.

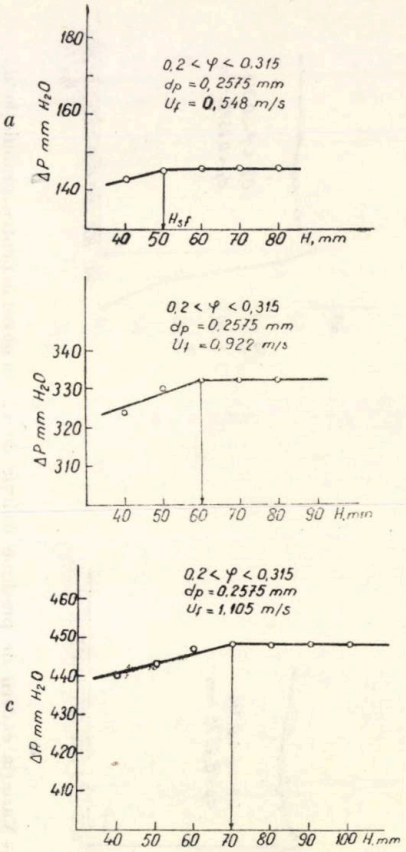


Fig. 5. — Variația căderii de presiune cu înălțimea, pentru granulația $d_p = 0{,}2575$ mm : a — $U_f = 0{,}548$ m/s ; b — $U_f = 0{,}922$ m/s ; c — $U_f = 1{,}105$ m/s.

Tabelul 1

Valorile experimentale și calculate ale vitezei minime de fluidizare și valorile calculate ale vitezei terminale pentru cenușa de pirită

Nr. crt.	Fracția granulometrică	Diam. mediu d_p mm	U_{mf} exp. m/s	U_{mf} calculat cu relațiile (1)	(2)	(3)		(5)	(6)	U_t m/s
1	$0{,}071 < \varphi < 0{,}09$	0,0805	—	0,0112	0,01313		0,01035		0,00855	0,966
2	$0{,}09 < \varphi < 0{,}1$	0,095	0,0183	0,0129	0,0183		0,0144		0,0119	1,35
3	$0{,}1 < \varphi < 0{,}2$	0,150		0,0364	0,0456		0,036		0,0297	1,86
4	$0{,}2 < \varphi < 0{,}315$	0,2575	0,110	0,0958	0,1381		0,1088		0,0895	3,21
5	$0{,}5 < \varphi < 0{,}63$	0,565	0,366	0,474	0,671		0,526		0,435	7,05
6	$0{,}8 < \varphi < 1{,}0$	0,900	0,840	1,193		1,23		0,79	1,1	11,23

(1) $U_{mf} = \dfrac{0{,}00125\ (\rho_s - \rho_g)^{0{,}9}_g\ \rho^{0{,}9}\ g d_p^2}{\mu}$ — relația Miller și Logwinuk,

(2) $U_{mf} = \dfrac{1}{1\,300} \cdot \dfrac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{\mu}$ — relația Ergun în regim laminar,

(3) $U_{mf} = \dfrac{1}{5}\sqrt{\dfrac{g d_p(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g}}$ — relația Ergun în regim turbulent,

(4) $U_{mf} = \dfrac{d_p^2\,(\rho_s - \rho_g)g}{1\,650\,\mu}$ — relația Wen și Yu pentru $e_p < 20$,

(5) $\dfrac{1{,}75}{\varphi_s \varepsilon_{mf}^3}\left(\dfrac{_p\, U_{mf}\, \rho_g}{\mu}\right)^2 + \dfrac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varphi_s \varepsilon_{mf}^2}\left(\dfrac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu}\right) = \dfrac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2}$ — relația Wen și Yu pentru $20 < \mathcal{R}e_p < 1\,000$,

(6) $U_{mf} = \dfrac{0{,}005\ d_p^2(\rho_s - \rho_g)\varphi_s\, \varepsilon_{mf}^3}{\mu\ (1 - \varepsilon_{mf})}$ — relația Leva.

Pentru determinarea înălțimii stratului fluidizat s-a măsurat căderea de presiune la diverse înălțimi ale stratului, folosind manometrul diferențial (*4*) și sonda (*7*). Rezultatele experimentale sînt reprezentate în fig. 5, 6 și 7.

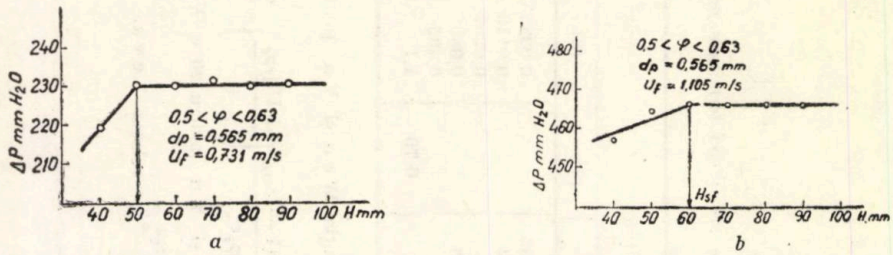


Fig. 6. — Variația căderii de presiune cu înălțimea, pentru granulația $d_p = 0{,}565$ mm : *a* — $U_f = 0{,}731$ m/s ; *b* — $U_f = 1{,}105$ m/s.

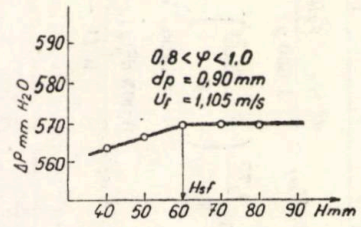


Fig. 7. — Variația căderii de presiune cu înălțimea, pentru granulația $d_p = 0{,}900$ mm : $U_f = 1{,}105$ m/s.

Tabelul 2

Caracteristicile stratului fluidizat cenușă de pirită — aer

	$d_p = 0{,}2575$ mm		
U_f, [m/s]	0,548	0,922	1,105
V_h, [1/h]	3 000	5 000	6 000
H_{sf}, [mm]	50	60	70
ΔP_{sf}, [N/m²]	441	412	422
ρ_{sf}, [kg/m³]	900	701	614
ε_{sf}	0,796	0,8415	0,8608
	$d_p = 0{,}565$ mm		$d_p = 0{,}90$ mm
U_f, [m/s]	0,731	1,105	1,105
V_h, [1/h]	4 000	6 000	6 000
H_{sf}, [mm]	50	60	60
ΔP_{sf}, [N/m²]	549	598	1 620
ρ_{sf}, [kg/m³]	1 120	1 015	2 750
ε_{sf}	0,75	0,773	0,4

Pentru fiecare viteză de fluidizare, înălțimea stratului fluidizat corespunde palierului de pe curbă. Valorile experimentale ΔP_{sf} și H_{sf} au fost utilizate pentru calculul porozității și densității stratului fluidizat. Caracteristicile stratului fluidizat, determinate experimental în acest mod, sînt conținute în tabelul 2.

Rezultatele experimentale arată sensul logic al influenței vitezei de fluidizare asupra caracteristicilor stratului fluidizat.

Caracteristicile stratului fluidizat cenușă de pirită — aer, determinate experimental, sînt necesare pentru calculul tuturor parametrilor stratului fluidizat și respectiv pentru proiectarea reactoarelor de prăjire a piritelor în strat fluidizat.

4. Concluzii

1. S-a studiat hidrodinamica stratului fluidizat pentru sistemul cenușă de pirită — aer.

2. S-au determinat experimental mărimile ce caracterizează hidrodinamica stratului fluidizat : viteza minimă de fluidizare (U_{mf}), viteza de fluidizare (U_f), înălțimea stratului fluidizat (H_{sf}), căderea de presiune prin stratul fluidizat (ΔP_{sf}), densitatea stratului fluidizat (ρ_{sf}) și porozitatea stratului fluidizat (ε_{sf}).

3. Valorile obținute experimental pentru U_{mf} concordă cu cele calculate, folosind diverse relații de calcul din literatură.

4. Valorile parametrilor hidrodinamici ai stratului fluidizat, determinate experimental, sînt necesare pentru proiectarea reactoarelor de prăjire a piritelor în strat fluidizat.

Notații

d_p — diametrul particulelor,
D_t — diametrul tubului,
H_{sf} — înălțimea stratului fluidizat,
U_{mf} — viteza minimă de fluidizare,
U_f — viteza de fluidizare,
U_t — viteza terminală,
ΔP_{sf} — căderea de presiune prin stratul fluidizat,
ε_{sf} — porozitatea stratului fluidizat,
ρ_{sf} — densitatea stratului fluidizat,
ρ_g — densitatea gazului,
μ — vîscozitatea gazului,
φ_s — factorul de formă al particulelor solide,
ρ_s — densitatea solidului.

Primită la 28 decembrie 1972

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Малец А. М., Хим. пром., *1*, 54 (1959).
2. Pincovschi E., Tonca E., Ind. chim. anorg. *6—7*, 16 (1970).
3. Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*. J. Wiley a. Sons, Inc., New York—London—Sydney—Toronto, 1969.
4. Leva M., *Fluidization*. Mc Graw-Hill Book Co., New-York—Toronto—London, 1959.
5. Esayan L., Esayan M., *Fluidizarea*. Ed. Tehn., Buc., 1959.
6. Rowe P. N., Sutherland K. S., Trans. Inst. Chem. Engrs., **42**, *2*, T 55 (1964).
7. Calistru C., Grigoriu I., Siminiceanu I., Bul. Inst. polit. din Iași, s. II, **XVIII (XXII)**, *1—2*, 65 (1972).
8. Miller C. O., Logwinuk A. K., Ind. Eng. Chem., **43**, *5*, 1220 (1951).
9. Ergun S., Chem. Eng. Progress, **48**, 89 (1952).
10. Wen C. Y., Yu Y. H., A. I. Ch. E. J., **12**, 610 (1966).

ÉTUDE DE LA HYDRODYNAMIQUE DU LIT FLUIDISÉ CENDRES DE PYRITE—AIR

(Résumé)

On a étudié la hydrodynamique du lit fluidisé cendres de pyrite — air, en déterminant par voie expérimentale les grandeurs : U_{mf}, H_{sf}, ρ_{sf}, ε_{sf}. Les valeurs de la vitesse minimum de fluidisation, déterminées expérimentalement, concordent aves celles obtenues en utilisant les diverses relations de calcul fournies par la littérature.

Les valeurs des paramètres qui décrivent la hydrodynamique du lit fluidisé permettent à calculer le réacteur de grillage des pyrites en lit fluidisé.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. Z. 661.8. ..544

INFLUENȚA PARAMETRILOR ASUPRA VITEZEI PROCESULUI DE OBȚINERE A TIOSULFATULUI DE SODIU DIN SULFIT ȘI SULF

DE

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP și ANDREI TANCZOS

1. Introducere

Literatura consacrată obținerii tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu și sulf cuprinde puține date referitoare la modelarea și optimizarea procesului. Majoritatea publicațiilor conțin descrieri de scheme tehnologice și brevete de utilaje [1]...[7].

Autorii și-au propus efectuarea unui studiu al procesului, care să permită stabilirea ecuațiilor care descriu analitic procesul și a condițiilor optime de lucru.

Cercetarea procesului a început prin analiza influenței parametrilor asupra vitezei procesului. În acest scop s-a folosit metoda experiențelor factoriale de tipul 2^k, cu o singură experiență la fiecare combinație de nivel [8], [9].

2. Structura și stoichiometria procesului

Masa de reacție inițială este formată dintr-o fază lichidă și dintr-o fază solidă. Ca fază reactant solidă s-a folosit sulf cu puritatea peste 98% și granulație constantă ($\varnothing < 0{,}063$ mm), iar ca fază reactant lichidă soluție de sulfit de sodiu, obținută prin dizolvarea și filtrarea deșeului de sulfit de sodiu de la fabricarea fenolului. Alături de sulfit de sodiu în soluție trece Na_2S și Na_2SO_4. Na_2S se transformă după reacția :

$$Na_2S + \frac{3}{2}O_2 + S = Na_2S_2O_3.$$

Deoarece cantitatea de sulfură de sodiu este redusă (sub 1%), se poate neglija desfășurarea reacției amintite. Na_2SO_4 nu conduce la reacții secundare [1], [5], [6].

Pentru ca procesul să aibă loc trebuie să se realizeze amestecul la scară moleculară dintre sulf și sulfit. Deoarece cercetarea procesului s-a efectuat la temperaturi mai mici decît cea de topire a sulfului, iar sulful nu se dizolvă în

soluția de sulfit de sodiu, acest amestec se realizează prin adsorbția ionilor SO_3^{2-} pe suprafața granulelor de sulf. În urma acestui proces de adsorbție se creează un strat superficial de adsorbție în care are loc reacția chimică :

$$(1) \qquad SO_3^{2-} + S \leftrightarrows S_2O_3^{2-}.$$

Ca urmare, se poate spune că procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu și sulf aparține procesului tip adsorbție — reacție — desorbție și se poate reprezenta prin următoarea ecuație caracteristică :

$$(2) \qquad [Na_2SO_3 + H_2O + A_1'']_l + [S + A_2'']_s \rightarrow [Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3 + H_2O + A_1'']_l + [S + A_2'']_s.$$

Legătura dintre gradul de transformare a sulfului și gradul de transformare a sulfitului se stabilește pe baza relațiilor de definiție a acestora, luînd în considerație reacția (1) :

$$\eta_S = \frac{n_S^0 - n_S}{n_S^0}, \qquad \eta_{Na_2SO_3} = \frac{n_{Na_2SO_3}^0 - n_{Na_2SO_3}}{n_{Na_2SO_3}^0} = \frac{n_S^0 - n_S}{n_{Na_2SO_3}^0}.$$

Explicitînd diferența $n_S^0 - n_S$ se obține :

$$n_S^0 \eta_S = n_{Na_2SO_3}^0 \eta_{Na_2SO_3}.$$

Ținînd cont că $n_S^0 = n_{sulfit}^0 + n_{S\ exces}^0$, după simplificări se ajunge la expresia :

$$(3) \qquad \eta_S = \frac{1}{1 + N_S/100} \eta_{Na_2SO_3} = A \eta_{Na_2SO_3}.$$

Cînd se lucrează fără exces de sulf, $N_S = 0$ și $\eta_S = \eta_{Na_2SO_3}$, iar cînd se lucrează cu exces de sulf $\eta_S < \eta_{Na_2SO_3}$.

3. Metodica cercetării experimentale

Instalația experimentală este redată în fig. 1. Modelul hidrodinamic al reactorului experimental corespunde reactorului cu agitare cu masă de reacție bifazică. Turația minimă de formare a suspensiei perfecte a fost determinată experimental și calculată ([11]...[14]), rezultînd o valoare de 400...450 rot/min pentru soluții de 14%...20% Na_2SO_3 și exces de sulf de 10%...30%, în condițiile geometriei reactorului experimental adoptat.

Determinarea gradului de transformare s-a efectuat prin luarea de probe la intervale fixe de timp — 40, 60 și 80 min. Filtratul cules într-o eprubetă a fost analizat folosind metoda iodometrică de dozare a concentrației soluției, atît în sulfit de sodiu cît și în tiosulfat [15]. Gradul de transformare s-a determinat folosind relația :

$$(4) \qquad \gamma_{i\,Na_2SO_3} = \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{n_{Na_2SO_3} + n_{Na_2S_2O_3}} = \frac{1}{1 + 1{,}254\ C_{Na_2SO_3}/C_{Na_2S_2O_3}},$$

unde concentrațiile se exprimă în g/l.

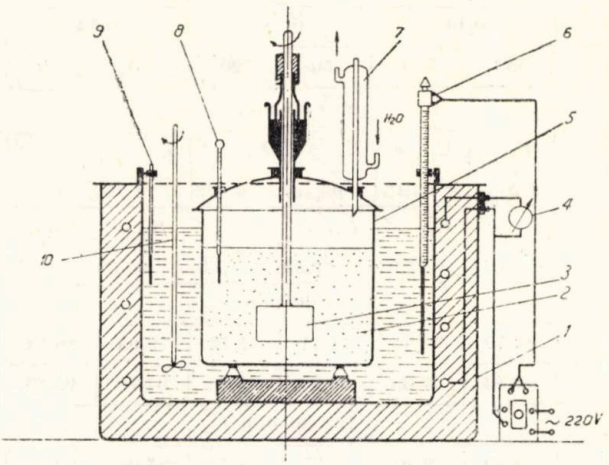


Fig. 1. — Schema instalației experimentale : *1* — termostat, *2* — masă de reacție, *3* —agitator, *4* — ampermetru, *5*—reactor cu agitare, *6* — termometru de contact, *7* — refrigerent, *8* — termometru de control reactor, *9* — termometru de control baie termostat, *10* — dispozitiv agitare baie termostat.

4. Interpretarea rezultatelor experimentale

Deoarece granulația sulfului este constantă, s-a studiat influența temperaturii (T), concentrației inițiale în sulfit de sodiu ($\bar{x}^0_{Na_2SO_3}$), turației agitatorului (n) și excesului de sulf (N_S), asupra gradului de transformare.

Numărul de factori fiind $k = 4$, numărul de experiențe pentru fiecare interval de timp a fost de $2^4 = 16$ experiențe. Avînd în vedere condițiile industriale de desfășurare a procesului, pentru cele două nivele ale parametrilor studiați s-au impus următoarele valori :

Nivelul inferior	*Nivelul superior*
$T = 80°C$	$T = 100°C$
$\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}14$	$\bar{x}^0_{Na_2SO_3} = 0{,}18$
$n = 550$ rot/min	$n = 720$ rot/min
$N_S = 10\%$	$N_S = 30\%$

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 1, gradul de transformare fiind indicat în procente.

Tabelul 1

Valorile gradului de transfomare pentru sulfit de sodiu conform schemei experiențelor factoriale 2^k

T [°C]	80				100			
$\bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	0,14		0,18		0,14		0,18	
n [rot/min]	550	720	550	720	550	720	550	720
$\tau = 40$ min								
$N_S = 10\%$	E_1 / 70,61	E_2 / 65,15	E_3 / 63,43	E_4 / 63,72	E_5 / 71,70	E_6 / 81,36	E_7 / 70,47	E_8 / 71,95
$N_S = 30\%$	E_9 / 71,17	E_{10} / 77,94	E_{11} / 82,59	E_{12} / 85,34	E_{13} / 90,50	E_{14} / 87,68	E_{15} / 85,50	E_{16} / 94,37
$\tau = 60$ min								
$N_S = 10\%$	82,50	74,62	74,41	71,72	79,65	88,72	79,24	78,58
$N_S = 30\%$	82,84	87,35	91,08	95,00	97,70	95,38	92,90	98,69
$\tau = 80$ min								
$N_S = 10\%$	88,89	80,46	80,77	78,40	85,08	92,43	84,71	82,49
$N_S = 30\%$	89,86	93,04	94,53	96,93	98,50	97,97	97,08	99,71

Considerînd pentru nivelul inferior al fiecărui parametru semnul minus, iar pentru nivelul superior semnul plus, se obțin pentru calculul efectului variației parametrilor valorile din tabelul 2.

Pentru verificarea calculelor mai trebuie cunoscută suma pătratelor :

$$S_p = S_1 - S_2, \tag{5}$$

unde sumele parțiale S_1 și S_2 se definesc prin relațiile :

$$S_1 = \sum_{i=1}^{16} (E_i)^2 \tag{6}$$

și reprezintă suma pătratelor tuturor observațiilor, respectiv

$$S_2 = \frac{1}{16}\left(\sum_{i=1}^{16} E_i\right)^2 \tag{7}$$

și reprezintă pătratul sumei tuturor observațiilor împărțit la numărul de experiențe. Pe baza tabelului 1 se obțin valorile din tabelul 3.

Tabelul 2

Calculul efectelor obținute prin modificarea nivelului parametrilor variabili

	Experiența																Efecte		
	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	E_{15}	E_{16}	$\tau=40$ min	$\tau=60$ min	$\tau=80$ min
1. Ns	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	116,7	111,5	94,39
2. n	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	—	+	21,54	9,74	2,01
3. $Ns\ n$	+	—	+	—	+	—	+	—	—	+	—	+	—	+	—	+	9,60	14,06	13,35
4. $\bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	—	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	1,25	— 7,14	— 11,61
5. $N_S\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	+	+	—	—	+	+	—	—	—	—	+	+	—	—	+	+	39,76	35,94	29,37
6. $n\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	+	—	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	+	—	—	+	5,24	2,98	— 1,13
7. $N_S\ n\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	—	+	+	—	—	+	+	—	+	—	—	+	+	—	—	+	10,10	12,06	5,89
8. T	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	73,58	51,34	35,09
9. $Ns\ T$	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	8,44	5,46	2,71
10. nT	+	—	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	—	+	—	+	12,84	14,02	12,45
11. $Ns\ nT$	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—	+	—	—	+	—	+	— 19,78	— 23,94	— 19,41
12. $\bar{x}^0_{Na_2SO_3}\ T$	+	+	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	— 19,16	— 16,94	— 8,37
13. $N_S\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}\ T$	—	—	+	+	+	+	—	—	+	+	—	—	—	—	+	+	— 15,10	— 17,82	— 8,11
14. $n\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}\ T$	—	+	+	—	+	—	—	+	—	+	+	—	+	—	—	+	1,78	— 6,22	— 11,69
15. $N_S\ n\ \bar{x}^0_{Na_2SO_3}\ T$	+	—	—	+	—	+	+	—	—	+	+	—	+	—	—	+	29,64	23,62	19,57

Tabelul 3

Valorile sumelor S_1, S_2 și S_p

	$\tau = 40$ min	$\tau = 60$ min	$\tau = 80$ min
S_1	96 554,81	118 549,9	130 537,43
S_2	95 092,05	117 371,33	129 753,04
S_p	1 462,76	1 168,57	784,35

Cu aceste valori se poate întocmi tabelul 4, necesar analizei dispersionale. Valorile abaterii medii pătratice sînt identice cu cele ale sumelor pătratelor deoarece se efectuează o singură experiență la fiecare combinație de nivele. Suma pătratelor se obține prin ridicarea la pătrat a efectelor cumulate (tabelul 2) și împărțind rezultatele cu numărul de experiențe, adică $2^4 = 16$. Dispersia reziduală (S_r^2) s-a calculat pe baza ultimelor cinci interacțiuni, iar Testul F s-a definit ca raportul :

$$F = \frac{S_i^2}{S_r^2}. \tag{8}$$

Deoarece valorile dispersiilor reziduale sînt relativ mici, se poate trage concluzia că acestea nu cuprind și efectele de interacțiune ale parametrilor luați în studiu și deci metoda experiențelor factorilor de tipul 2^k, cu o singură experiență la fiecare combinație de nivel, poate fi folosită pentru testarea efectelor principale în procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. În caz contrar trebuie folosită metoda experiențelor factoriale de tipul 2^k cu mai multe experiențe la fiecare combinație de nivel, metodă care permite calcularea independentă a dispersiei reziduale și deci testarea efectelor de interacțiune.

Corespunzător pragului de semnificație $\alpha = 0{,}05$ și gradelor de libertate $f_1 = f_{S_i^2} = 1$ și $f_2 = f_{S_i^2} = 5$, pentru Testul F se obține valoarea [8], [9] :

$$F_{0{,}05\ (f_1=1,\ f_2=5)} = 6{,}61 .$$

5. Concluzii

1. S-a studiat posibilitatea aplicării metodei experiențelor factoriale de tipul 2^k, cu o singură experiență la fiecare nivel al parametrilor, pentru cercetarea influenței parametrilor asupra vitezei procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu și sulf.

2. Influența semnificativă a excesului de sulf confirmă ipoteza că procesul are loc cu adsorbția ionilor SO_3^{2-} pe suprafața granulelor de sulf și deci procesul este de tipul adsorbție — reacție — desorbție.

Tabelul 4

Analiza dispersională a gradului de transform are

	Gradul de libertate	$\tau = 40$ min.			$\tau = 60$ min.			$\tau = 80$ min.		
		Suma pătratelor	Abaterea medie pătratică	F	Suma pătratelor	Abaterea medie pătratică	F	Suma pătratelor	Abaterea medie pătratică	F
1. Excesul de sulf, (N_S)	1	851,18	851,18	41,704	777,01	777,01	38,0272	556,842	556,842	44,6831
2. Turația agitatorului, (n)	1	28,9	28,9	1,4159	5,929	5,929	0,2901	0,2525	0,2525	0,0202
3. Concentrația inițială, ($x^0_{Na_2SO_3}$)	1	0,0989	0,0989	0,0048	3,186	3,186	0,1559	8,424	8,424	0,6759
4. Temperatura, (T)	1	338,87	338,87	16,57	164,674	164,674	8,0592	76,95	76,95	6,1747
5. Interacțiunea, ($N_S n$)	1	5,76	5,76	0,282	12,335	12,355	0,6046	11,138	11,138	0,8937
6. $N_S \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	1	98,79	98,79	4,84	80,73	80,73	3,9509	53,912	53,912	4,3261
7. $n \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	1	1,716	1,716	0,08	0,556	0,556	0,0272	0,0798	0,0798	0,0064
8. $N_S T$	1	4,452	4,452	0,218	1,864	1,864	0,0912	0,459	0,459	0,0368
9. nT	1	10,304	10,304	0,5048	12,28	12,28	0,6009	9,681	9,681	0,7768
10. $\bar{x}^0_{Na_2SO_3} T$	1	22,944	22,944	1,1241	17,935	17,935	0,8777	4,378	4,378	0,3513
11. $N_S n \bar{x}^0_{Na_2SO_3}$	1	6,376			9,09			2,1682		
12. $N_S \bar{x}^0_{Na_2SO_3} T$	1	14,25			19,888			4,1107		
13. $n \bar{x}^0_{Na_2SO_3} T$	1	0,198	102,04	$S^2_r = 20,41$	2,418	102,165	$S^2_r = 20,433$	8,541	62,311	$S^2_r = 12,462$
14. $N_S n T$	1	24,45			35,9			23,546		
15. Reziduală, ($N_S n \bar{x}^0_{Na_2SO_3} T$)	1	54,408			34,869			23,946		
Total, (S_T)	15	1 462,194			1 168,684			784,426		

3. Prin creşterea temperaturii şi a excesului de sulf, de la nivelul inferior la nivelul superior, se obţine un efect semnificativ asupra gradului de transformare, în timp ce variaţia gradului de transformare, în urma schimbării concentraţiei iniţiale în sulfit de sodiu şi turaţiei agitatorului, se încadrează în limita erorilor experimentale.

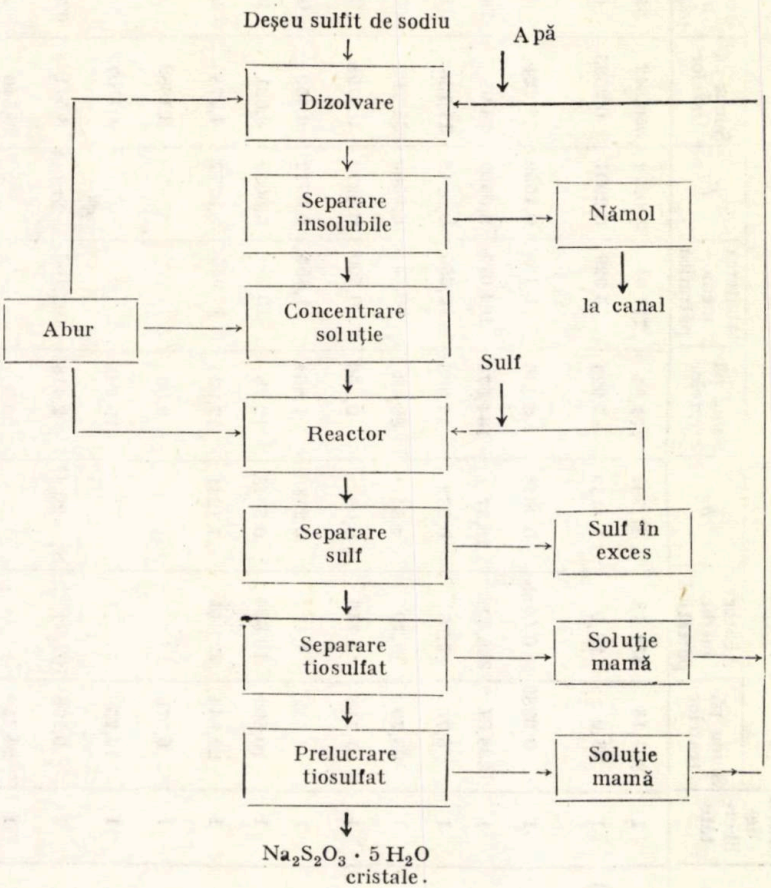


Fig. 2. — Schema tehnologică de obţinere a tiosulfatului de sodiu din sulfit de sodiu şi sulf.

4. Se poate deci recomanda să se lucreze cu temperaturi cît mai ridicate, eventual în autoclave la presiune, pentru a creşte temperatura de fierbere a soluţiei şi cu exces de sulf mare.

5. Datorită excesului mare de sulf acesta trebuie separat şi reîntors în proces. În această situaţie, pentru schema tehnologică se propune structura din fig. 2.

6. Din datele privind influența parametrilor asupra vitezei procesului se poate emite ipoteza că procesul se desfășoară după un model macrocinetic combinat — transformare și transfer.

Influența semnificativă a temperaturii indică modelul macrocinetic transformare, în timp ce influența semnificativă a normei de sulf indică modelul macrocinetic transfer.

Notații

η_S — gradul de transformare al sulfului,
$\eta_{Na_2SO_3}$ — gradul de transformare al sulfitului de sodiu,
$C_{Na_2SO_3}$ — concentrația soluției în sulfit, [g/l],
$C_{Na_2S_2O_3}$ — concentrația soluției în tiosulfat, [g/l],
T — temperatura de lucru, [°C],
$\bar{x}^0_{Na_2SO_3}$ — fracția de masă a sulfitului de sodiu în soluția inițială,
n — turația agitatorului, [rot/min],
N_S — excesul de sulf, (%); se definește ca raportul dintre cantitatea de sulf în exces și cantitatea de sulf stoichiometric necesară,
S_p — suma pătratelor,
S_1 — suma pătratelor tuturor observațiilor,
S_2 — pătratul sumei tuturor observațiilor,
F — testul calculat,
S_i^2 — dispersia produsă de fiecare parametru sau combinație în parte,
S_r^2 — dispersia reziduală, produsă de factori întîmplători.

Primită la 14 iunie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Molyneux F., Chem. Process Engng., **40**, *12*, 419 (1959).
2. Goldstein J., Revista de chimie, **11**, *12*, 409 (1960).
3. Goldstein J., Revista de chimie, **13**, *1*, 51 (1962).
4. Goldstein J., Brevet R. S. România, 51.852 (1968).
5. Pascal P., *Nouveau traité de chimie minérale.* T. **XIII**, fasc. *2*, Masson et Cie, Paris, 1961.
6. Gmelin J. F., *Handbuch der anorganichen Chemie.* 8 Aufgabe, System Numer 21 Natrium, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstrasse und Berlin, 1953.
7. Guerin H., *Chimie Industrielle.* T. I, Presses Universitaires de France, Paris, 1962.
8. Glück A., *Metode matematice în industria chimică.* Ed. Tehn., Buc., 1971.
9. Văduva I., *Analiza dispersională.* Ed. Tehn., Buc., 1970.
10. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice.* EDP, Buc., 1972.
11. Zwietering Th. N., Chem. Engng. Science, **8**, *3/4*, 244 (1958)
12. Biggs R. D., A. I. Ch. E. Journal, **9**, *5*, 636 (1963).
13. Miller R. S. ș. a., A. I. Ch. E. Journal, **9**, *2*, 196 (1963).
14. Uhl W. V., Gray, B. J., *Mixing: Theory and Practice.* Vol. I, Academic Press, New-York, 1966.
15. Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetrie.* EDP, Buc., 1964.

THE PARAMETERS INFLUENCE ON THE RATE OF THE SODIUM THIOSULPHATE OBTAINING PROCESS FROM SULPHITE AND SULPHUR

(Summary)

We have used the method of the factorial experiments by the 2^k type, with only one experiment at each level combination. Since the utilized sulphur was by constant granule size the influence of temperature, concentration of the initial solution, speed of stirrer and the sulphur excess have been investigated.

By increasing the temperature and the sulphur excess from the bottom level to the top level it gets a significant effect on the transformation degree, while, the variation of the transformation degree due to the exchange, of the initial concentration of natrium sulphite and the stirrer speed is within the experimental errors.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

D.K. 669.268

ERSCHEINEN VON SPONGIÖSEM CHROM UND KEGELEFFEKT

VON

ŞT. IVĂŞCANU, RODICA SMOCOT und GH. GUTT

1. Die Hartverchromung wird zwecks Erzielung eines großen Wiederstandes gegen Abnutzung gemacht weil die meisten hartverchromten Bestandteile, Teile von Präzisionsgeräten sind. Dementsprechend müssen solche Bestandteile einen gleichen Niederschlag aufweisen, um eine ewentuelle mechanische Nachbearbeitung, welche die Qualität des Niederschlages beeinflussen könnte, auszuschließen.

Im allgemeinen ist es schwer in der Galvanotechnik gleichmäßige Niederschläge zu erhalten. In der elektrolytischen Verchromung wird dieses ein wahres Problem, welches nicht klargestellt noch gelöst wurde. Die Gleich- oder die Ungleichmäßigkeit eines galvanischen Niederschlages hängt von der sogenannten Streukraft des Elektrolyts ab, welche jehrerseits von mehreren Faktoren abhängt wie : Stromdichte, Elektrodenentfernung u. s. w.

2. Der Hartverchromunsvorgang wurde ständig verbessert doch weist ein grosser Teil der Bestandteile die verchromt wurden Defekte auf, von welchen besonders zwei erwähnt werden müssen und nähmlich :

a) Erscheinen von spöngiösem Chrom am Rande der verchromten Bestandteilen.

b) Die kegelförmige Erscheinung des Niederschlages, Erscheinung welche aus dem Anwachsen des Niederschlages im unteren Teil des Ersatzteiles besteht, im Gebiet der Zonen welche tiefer im Bad liegen, in der Annahme daß die Bestandteile senkrecht aufgehängt wurden.

Dieses Phänomens wegen nimmt der Niederschlag eine kegelförmige Form an, von wo auch die Benennung „Kegeleffekt". Verschiedene vorgeschlagene oder angewandte Lösungen haben nur zu einer partiellen Lösung, in was die vorhehr genannten Schwierigkeiten anbelangt, geführt. Die Erscheinung von spongiösem Chrom am Rande der verchromten Bestandteile wird warscheinlich einer zu großen Dichte der Stromlinien in diesem Gebiet verdankt, bzw. ein zu großer Wert des Verhältnisses Anode/Kathode. In der Annahme daß die ganze Fläche der Elektroden für den Stromdurchgang gebraucht wird, kann mann aus Abb. 1 sehen daß die Stromdichte am Rande größer ist als im Zentrum. Diese Tatsache führt wie auch zu erwarten ist zu einem intensiveren Niederschlag am Rande des Bestandteiles ; zugleich wird auch die Wasserstoffeinschließung in den kathodischen Niederschlag erleichtert, der Effekt dieses Phänomens ist das Erscheinen des spongiösen

Chromniederschlages. Das Verhindern der Erscheinung von spongiösem Chrom wird durch die Vergrößerung der Distanz zwischen Anode und Kathode möglich gemacht. Aus Abb. 2 ist zu ersehnen daß, in der Annahme daß $\alpha = \alpha'$, beim zweimahligen vergrößern der Distanz zwischen Anode und Kathode die Dichte der Stromlinien am Rande der Kathode zweimal kleiner wird.

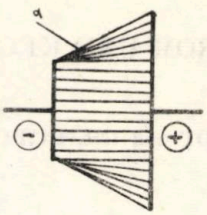


Abb. 1

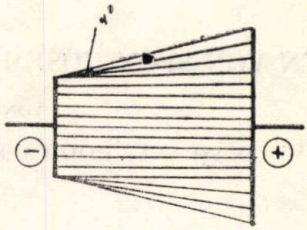


Abb. 2

3. Was den Kegeleffekt anbelangt, schlagen einige Lösungen das Anbringen der Bestandteile in waagerechter Haltung vor. Diese Anbringung führt aber zur ungewollten Ovalisierung des Niederschlages bzw. des Bestandteiles. Die senkrechte Anbringung der Bestandteile, Anbringung welche im Verchromungsbad am meisten gebrauch wird, führt zu einer gewissen Gasansammlung (Abb. 3) am oberen Teil, so daß an der Oberfläche des Elektrolyts die Gasschicht eine Dicke dx aufweist.

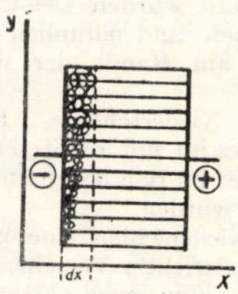


Abb. 3

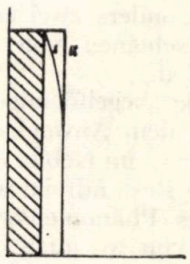


Abb. 4

Unter diesen Bedingungen ist die Bildung des Chromniederschlages in diesem Gebiet gefährdet wegen der Gasschicht welche die Kathode einhüllt. So wie in einigen praktischen Fällen festgestellt wurde findet der Verchromungsvorgang in den oberen Zonen nicht statt wegen den Wirbeln die der Wasserstoff bei seiner Entwickellung bildet, und so die Schließung der Stromlinien im oberen Teil verhindert. In Abb. 4 kann die kegelförmige Form des Niederschlages verfolgt werden bzw. das Fehlen des Niederschlages im oberen Teil. Einige theoretische und praktische Beobachtungen haben uns zur Idee

geführt, daß die Kegelform, durch die Anwendung einer Vorrichtung, welche die Form einer Scheibe hatt, verbessert werden kann. Durch die Anwendung dieser Vorrichtung wird ein ähnlicher Niederschlag wie in Abb. 4, Kurve *2*, erzielt. Die Scheibe welche aus einem Korrosionswiederständigem Material gebaut wird, und nähmlich aus einem Nichtmetall, wird ins Bad in einer Tiefe die gleich der Kathoden Tiefe ist angebracht, so daß sie in die Mitte zwischen Anode und Kathode zu liegen kommt und paralell zu den beiden Elektrodenflächen verläuft.

Dank der speziellen Form der Flügel der Scheibe, wird die untere Zone der Elektroden längere Zeit beschirmt wie die oberen Zonen. Es wird so möglich einen gleichmäßigen Niederschlag mit gleicher Dicke sowohl im oberen als auch im unteren Teil des Bestandteiles zu erhalten.

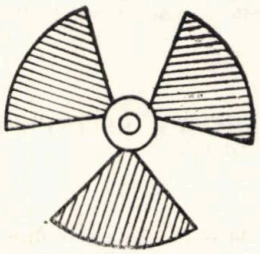


Abb. 5

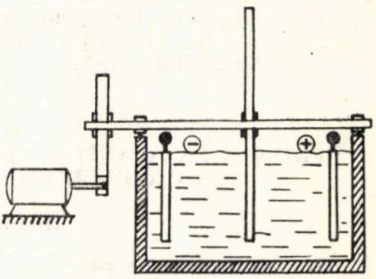


Abb. 6

4. Die Anwendung einer solchen Vorrichtung im Verchromungsvorgang erleichtert auch die Berechnung der Stromverteilung auf den Elektrodenflächen bzw. Kathode. Es ist allgemein bekannt daß nach der primären Verstreuung, welche kurz nach dem Anschließen des Bades, an die Stromquelle, einsetzt und kurtze Zeit daurt, sich die sekundäre Stromverteilung festsetzt, die dem Polarisationsphänomen zu verdanken ist, und wie ein suplimentärer Wiederstand des Bades wirkt. Sowohl die primäre als auch die sekundäre Verstreuung kann mit mathematischen Methoden berechnet werden, welche als Grundlage die L a p l a c esche Gleichung haben [2], [3]. Wegen der Erscheinung des Polarisationsphänomens wird die Berechnung der Verstreuung der Stromlinien sehr erschwehrt. Die Anwendung der vorhehr genannten Vorrichtung erleichtert die Berechnung weil sie es ermöglicht ständig im Gebiet der primären Verstreuung zu bleiben. Wenn angenommen wird daß die Zeit die eine leere Fläche Scheibe (Abb. 5) um vor einer Stromlinie vorbeizugleiten braucht, kleiner als die Polarisationszeit ist und daß das Vorbeigleiten eines Flügels einer Unterbrechung des Stromes gleichkommt, dann kann angenommen werden daß während des ganzen Verchromungsvorganges eine primäre Verstreuung stattfindet und dementsprechend kann eine leichte Berechnung der Verstreuung der Stromlinien gemacht werden.

Es wurden kurzerseits zwei unerwünschte Aspekte die im Hartverchromungsvorgang erscheinen untersucht : das Erscheinen von spongiösem

Chrom und der Kegeleffekt. Auf Grund der Analysen werden einige konkrete Vorschläge gemacht um diese Mängel auszuscheiden, Vorschläge welche sowohl die Konstruktion des Bades als auch die nebensächlichen Anlagen die auf einem Laborbad erprobt werden sollen, in Betracht ziehen.

Eingegangen am 17. Marz 1974

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Technologie
der Anorganischen Stoffen

LITERATURVERZEICHNIS

1. * * * *Teoria și practica cromării electrolitice* (Aus russisch übersetzt). I. D. T., Buc., 1962.
2. Euler J. K., Chemische Ingenieur Technik, 5, 226 (1964).
3. Ivășcanu Șt., Bul. Inst. polit. Iași, XII (XVI), *1—2*, 267 (1970).
4. Lainer V. I., Kudriavțev N. T., *Bazele galvanostegiei* (Aus russisch übersetzt). Ed. Tehn., Buc., 1956.

CU PRIVIRE LA APARIȚIA CROMULUI SPONGIOS ȘI A EFECTULUI DE CONICITATE LA CROMAREA DURĂ

(Rezumat)

Se discută două aspecte particulare care se manifestă la obținerea electrolitică a cromului dur. Se explică cauzele acestor fenomene negative și se expun posibilitățile teoretice de eliminarea a lor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

D. C. 547.541.521

SULFAMIDATED DERIVATIVES OF THE PHENOXY-, CREZOXY-, GUAIACOXY-AND XILENOXY-γ- BUTYRIC ACIDS

BY

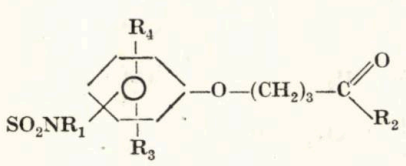
GH. BOTEZ, ECATERINA MERICĂ, CAMELIA GOREA and CORNELIU ONISCU

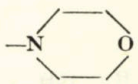
1. Introduction

Due to their significantly physiological activity the derivatives of the γ - butyric acids have been during years extensively investigated.

Thus, the γ - amino-butyric acid show excitation or inhibition neuro-transmitting properties, being also a good metabolite for the nervous tissue [2]. The γ-(2-methyl-4-chlorophenoxy)- and γ-(2,4 - dichlorophenoxy) - butyric acids as well as their derivatives are commonly used as selective herbicides for cereals [3], [4].

In the present paper the synthesis is reported of sulfamidated derivatives of the γ - phenoxybutyric acids, with the general structure :



where: $R_1 = -H$; C_2H_5 ; $-C_3H_7$; 

$R_2 = -OC_2H_5$; $-OH$: $-NH-NH_2$

$R_3 = -H$; $-CH_3$

$R_4 = -H$; $-CH_3$

Taking the above considerations into account one would expect the sulfamidated derivatives of the γ-phenoxybutyric acids to possess physiological activity.

To obtain the sulfamidated derivatives of the γ-phenoxybutyric acids we have started from the ethylic esters of the γ-phenoxybutyric acids. By submitting them to the chlorosulfonation the corresponding chlorosulfonated esters were obtained.

The chlorosulfonation reaction was carried out according to a procedure described in previous papers [5]...[7]. The obtained esters are very reactive materials, being liable to different transformations, both at the chlorosulfonyl and ester groups. Thus, by amidating them with ammonia, or different

other amines, the corresponding sulfamidated derivatives are obtained. These can be converted, by known reactions, into amides, hydrazides, imidazolines and other compounds.

2. Results and Discussion

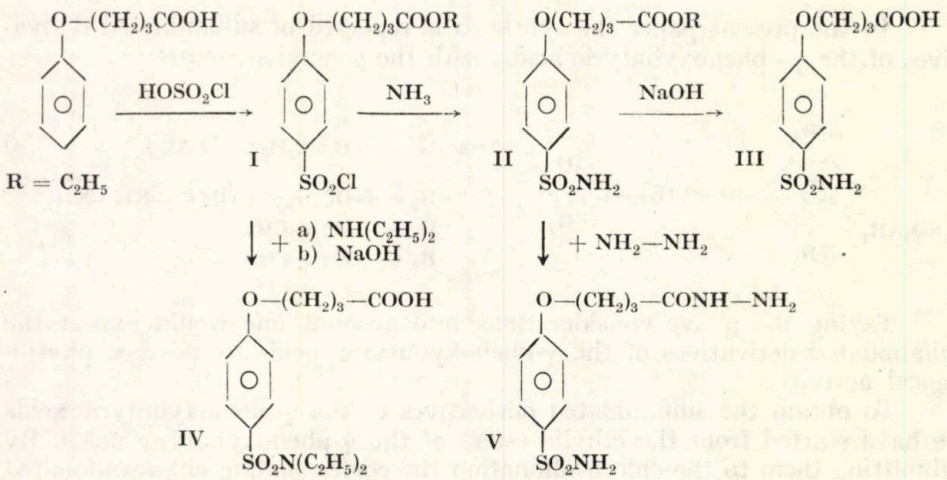
Using the above mentioned method the following compounds have been obtained.

2. 1. Sulfamidated Derivatives of the γ -Phenoxybutyric Acids

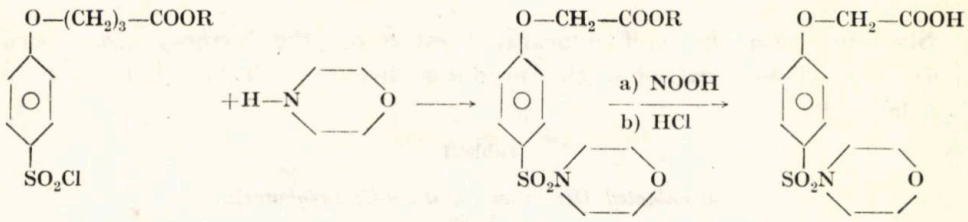
By chlorosulfonating the ethylic ester of the γ-phenoxybutyric acid the ethyl γ-(4-chlorosulfonyl-phenoxy)-butyrate was obtained (I). By treating it with ammonia, in acetone medium, the sulfamidated derivative (II) was obtained, which by hydrolyse passed into the corresponding acid (III).

On the other hand, by condensing the chlorosulfonated ester (I) with diethylamine the diethylsulfamidated ester was obtained which was converted by hydrolysis into the corresponding acid (IV).

The condensation of the sulfamidated ester (II) with hydrazine hydrat resulted in the hydrazide (V) formation. The reactions take place according to the scheme given below :



By treating the sulfochlorurated ester with morpholine, in acetone, the ethylic ester of the γ-(4-morpholino-sulfonyl-phenoxy)-butyric acid (VI) was obtained and subsequently hydrolysed to the acid (VII). The reactions are given as following :



All the sulfamidated derivatives reported in this paper were prepared in this way.

The chlorosulfonation reaction is particularly important for the synthesis of these compounds. The yields were noticed to be higher (92%) at a chlorosulfonic acid to ester mole ratio of 1/7, at a moderate temperature, under good stirring.

The chlorosulfonation process is assumed to take place in the following two steps : the sulfonation of the ethylic ester of the γ-phenoxybutyric acid and the subsequent transformation of the sulfonic derivative into the corresponding sulfochloride. Since the second step is accompanied by the side reversible reactions (the sulfochloride may react with the resulted sulfuric acid to form the corresponding sulfonic acid), an excess is required of chlorosulfonic acid to shift the equilibrium toward the desired sulfochloride formation.

The monosubstituted derivative having the chlorosulfonyl group in the *para* position was thus obtained whose structure was confirmed by infrared (IR) spectra measurements.

2.2. Sulfamidated Derivates of the γ- Crezoxy-butyric Acids

Sulfamidated derivatives of the γ-(2-methylphenoxy) -, (3-methylphenoxy)- and-(4-methylphenoxy)-butyric acids have been synthesised in the same manner as described above.

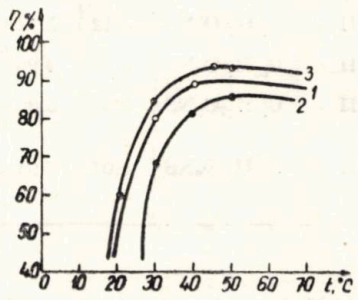


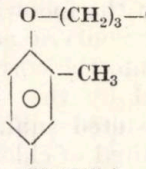
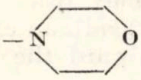
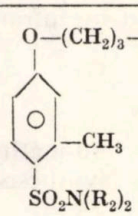
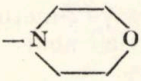
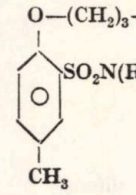
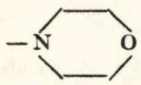
Fig. 1. — Yields of the chlorosulfonation reactions versus temperature for the esters of the following acids ; *1*—*ortho*-crezoxy-γ-butyric, *2* — *meta*-crezoxy-γ-, butyric *3*—*para*-crezoxy-γ-butyric.

The experimental data given in Fig. 1 show the *ortho* derivative to be chlorosulfonated in 90% yield at 40°C and the *para*- and *meta*-derivatives at 50°C in 85% and 93% yields, respectively.

Starting from the sulfochlorurated esters of the *ortho-*, *meta-* and *para-*crezoxi-butyric acids the products listed in Table 1 have been synthesised.

Table 1

Sulfamidated Derivatives of the γ-Crezoxybutyric Acids

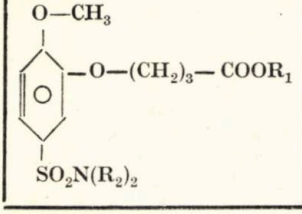
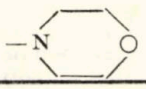
General structure	R_1	R_2	Formule	N % calculated	N % found	m. p. °C
	H	H	$C_{11}H_{13}O_5NS$	5,12	4,94	130
	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4,25	4,42	86
	C_3H_7	H	$C_{17}H_{27}O_5NS$	3,91	4,06	130
		H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4,07	4,06	165
	H	$NH-NH_2$	$C_{11}H_{17}O_4N_3S$	14,61	14,73	146
	H	H	$C_{11}H_{15}O_5NS$	5,12	4,92	207
	CH_3	H	$C_{13}H_{19}O_5NS$	4,64	4,51	139
		H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4,07	3,96	155
	H	H	$C_{11}H_{15}O_5NS$	5,12	5,32	192
	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_5NS$	4,25	4,06	109
	C_3H_7	H	$C_{17}H_{27}O_5NS$	3,91	3,82	93
		H	$C_{15}H_{21}O_6NS$	4,07	4,04	115

2. 3. Sulfamidated Derivatives of the γ - (6-Methoxy-phenoxy) + Butyric Acid

The sulfamidated derivatives of the γ-(6-methoxy-phenoxy) butyric acids, listed in Table 2, were synthesised in the same manner.

Table 2

Sulfamidated Derivatives of the 6-Methoxy-γ-butyric Acid

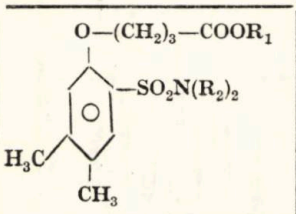
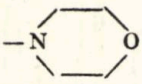
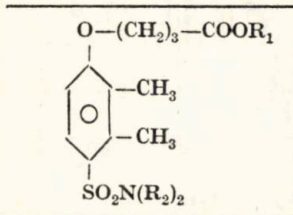
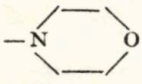
General structure	R_1	R_2	Formule	N % calculated	N % found	m. p. °C
	H	H	$C_{11}H_{15}O_6NS$	4,83	5,02	168
	C_2H_5	H	$C_{15}H_{23}O_6NS$	4,65	4,31	82
	CH_3	H	$C_{13}H_{19}O_6NS$	4,41	4,29	124
		H	$C_{15}H_{21}O_7NS$	3,89	3,70	149

2. 4. Sulfamidated Derivatives of the - Xylenoxy-butyric Acid

In Table 3 the compounds derived from the γ-(4,5-dimethyl-phenoxy) butyric and γ-(2,3-dimethyl-phenoxy) butyric acids are summarized. These are white, crystalline materials, having typical melting points. They are insoluble in cold water and common organic solvents and soluble in hot water, alcohols and chloroform. By treating them with either alkaline hydroxides or carbonates the corresponding soluble salts are obtained.

Table 3

Sulfamidated Derivatives of the Xylenoxy-γ-butyric Acid

General structure	R_1	R_2	Formule	N % calculated	N % found	m. p. °C
	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4,44	4,32	168
	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4,08	4,13	127
	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	5,01	4,80	163
		H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	4,05	3,98	154
	H	H	$C_{12}H_{17}O_5NS$	5,01	4,95	174
	C_2H_5	H	$C_{16}H_{25}O_5NS$	4,08	4,28	128
	CH_3	H	$C_{14}H_{21}O_5NS$	4,16	4,25	143
		H	$C_{16}H_{23}O_6NS$	4,03	3,97	148

The experimental data obtained at temperatures between 20° and 40°C are plotted in Fig. 2.

The reaction time (1 hour) as well as the ester to chlorosulfonic acid mole ratio (1/7) were kept constant.

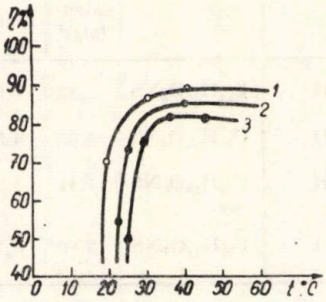


Fig. 2. — Yields of the chlorosulfonation reaction for the esters of the following acids: *1* — guaiacoxy-γ-butyric, *2* — 3,4-xylenoxy-γ-butyric, *3* — 2,3-xylenoxy-γ-butyric.

High yields were noticed of sulfochloride at certain temperatures, depending on the number and the position of the methyl groups in the aromatic ring, the *meta*-substituted esters being the most reactive.

3. The IR Spectra of the γ-Phenoxy-butyric Acids

The structures of the synthesised γ-phenoxybutyric acids were elucidated by IR spectra measurements on a UNICAM SP 100 spectrophotometer provided with KBr, NaCl and LiCl prisms.

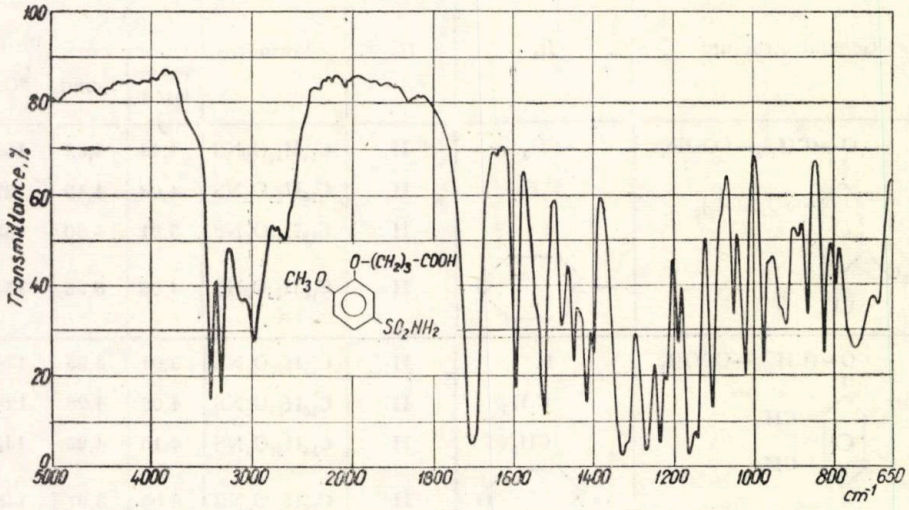


Fig. 3. — The IR spectrum of the sulfonamido-guaiacoxy-γ-butyric acid.

The substituent positions in the aromatic ring are primarly indicated by the out-plane deformation vibration of the C—H bonds [8]. The frequency of these vibrations depends on both the number and the positions of the substituents in the aromatic ring, being instead independent on their nature [9].

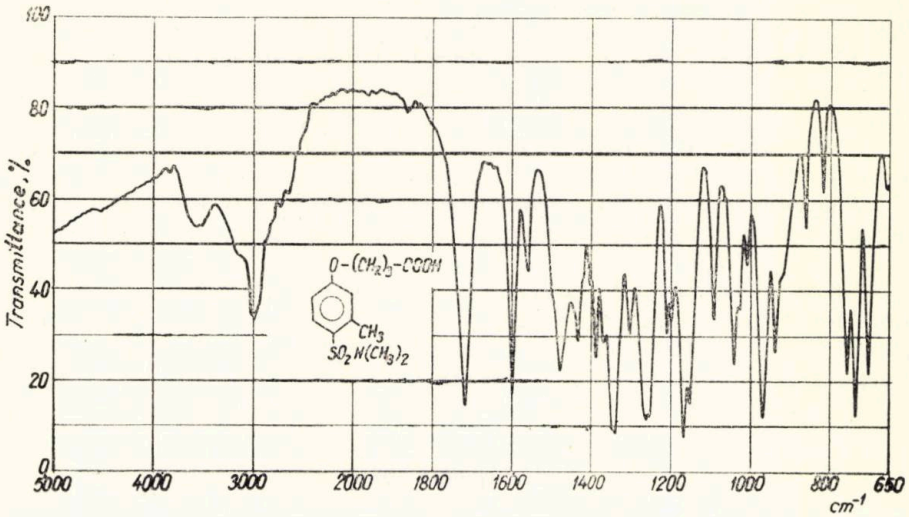


Fig. 4. — The IR spectrum of the 3-methyl-4-dimethylsulfonamido-phenoxy-γ-butyric acid.

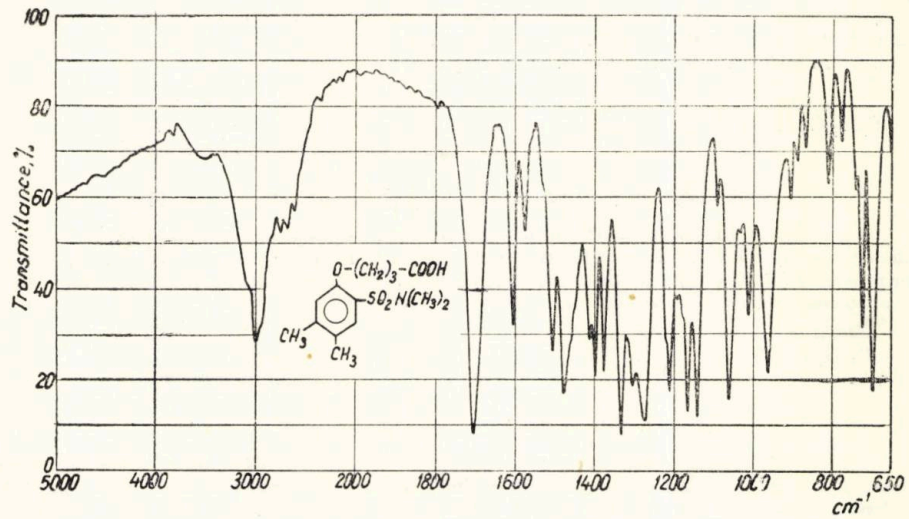


Fig. 5. — The IR spectrum of the 4,5-dimethyl-2-dimethylsulfonamido-phenoxy-γ-butyric acid.

In the recorded spectrum of the sulfonamido-guaiacoxy-γ-butyric-acid (Fig. 3) the absorption bands at 820 cm^{-1} and 870 cm^{-1} are to be found which are characteristic of the 1, 2, 4-substitution.

The three absorption maxima, between 1 000 and 1 100 cm^{-1}, are indicative of the pseudodouble bond character of the S—O, S—N and S—C bonds. Thus, the band at 1 020 cm^{-1} is atributted to the S=O bond, that at 1 050 cm^{-1} to the S=N bond and that at 1 100 cm^{-1} to the C=S bond.

The symmetrical and asymmetrical SO_2 vibrations are confirmed by the presence of the absorption maxima at 1 160 cm^{-1} and 1 335 cm^{-1} respectively.

The absorption band at 1 240 cm^{-1} is characteristic of the asymmetrical vibration of the etherial oxygen in phenoxybutyric acids.

The vibration of the C—C bond is evidenced by the absorption at 1 420 cm^{-1} while that of the C=C bond in aromatic ring occurs at 1 520 and 1 595 cm^{-1}.

Other characteristic bands are to be found as follows: the C=O absorption band at 1 740 cm^{-1}, the dimerized carboxylic group absorption at 2 500...3 000 cm^{-1}, the associated N—H absorption at 3 100 cm^{-1} and the absorption of the free N—H at 3 400 cm^{-1}.

The IR spectra of two sulfamidated derivatives are given in Figs. 4 and 5.

4. Experimental

a) *Ethylic ester of the γ-(4-chlorosulfonyl-phenoxy) butyric acid* [I]

20 g ethylic ester of the γ-phenoxybutyric acid were added under good stirring in a glass containing 100 g chlorosulfonic acid previously cooled to 4°...5°C. The reaction mixture was then stirred for 20 min. The excess of chlorosulfonic acid was decomposed by dropping the mixture on ice, under stirring. The precipitated sulfochloride was collected by filtration, being then washed with cold water to neutral. 20 g sulfochloride were thus obtained. By recrystallizing from methanol the pure product was obtained as white crystals.

Analysis	Cl%
$C_2H_{15}O_5SCl$	Calculated 11,57
	Determinated 11,65

b) *Ethylic ester of the γ-(4-aminosulfonyl-phenoxy) butyric acid* [II]

3 g chlorosulfonated ester (I) in acetone was treated with 0,34 g ammonia (25%) under good stirring. By diluting the reaction mixture with 100 ml water the resulted sulfonamidated ester precipitated. The pure product was obtained as white crystals by filtrating, followed by crystallization from 70% ethanol.

Analysis	N%
$C_{12}H_{17}O_5NS$	Calculated 5,01
	Determinated 4,95

c) *γ-(4-aminosulfonyl-phenoxy) butyric acid*

5,75 g sulfamidatet ester (II) solved in 50 ml of 2% NaOH aqueous solution were hydrolised by refluxing for 30 min. The obtained solution was purified with charcoal. After filtration and acidification with HCl to pH = 2 the free acid precipitated. The pure product was obtained as white crystals; m.p. = 142°C by recrystallization from water.

Analysis	N%
$C_{10}H_{13}O_5NS$	Calculated 5,40
	Determined 5,30

d) *γ-(4-diethylaminosulfonyl-phenoxy) butyric acid*

To 5,5 g sulfochlorurated ester solved in 10 ml acetone, 3 g diethylamine were added as 25% aqueous solution. By adding 100 ml water the diethylsulfamidated ester separated as a dense liquid. By alkaline hydrolysis followed by acidification the free acid was obtained. By recrystallization from ethanol the pure product was obtained as white crystals ; m. p. = 150°C.

e) *The hydrazide of the γ-(4-aminosulfonyl-phenoxy) butyric acid* [V]

5,8 g sulfamidated ester (II) solved in 20 ml ethanol, 1 g hydrazine hydrat and a grain of kalium hydroxide were refluxed together for 4 hours. The alkohol was removed by evaporation. The crude hydrazide separated after adding 20 ml water. The pure product resulted as an amorphous material by reprecipitation from water.

5. Conclusions

From the obtained results the conclusions may be drawn as follows :

1. The esters of the phenoxy-γ-butyric acids may be chlorosulfonated in high yields (80...90%) at temperatures between 30° and 60°C, by using a chlorosulfonic acid to ester mole ratio of 7/1.

2. The obtained chlorosulfonated esters can react easily with ammonia and amines leading to sulfonamidated esters which may be hydrolysed to the corresponding sulfamidated acids.

3. The IR spectra have confirmed the structures assumed for the synthesised compounds.

4. 24 New derivatives have been synthesised which may have practical uses.

Received, January 24, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organical Industries

REFERENCES

1. K e s i m i r K., Nature, 228, 119—124 (1970).
2. Б р к о в Х. К., Ж. Всесоюз. Хим. Общ. им. Д. И. Менделеева, 2, 297(1970).
3. M e t c o l f R. L., *Advances in Pest Control Research*, 2, 297 (1957).
4. М е л н и к о в Н. Н., *Химия гербицидов и регуляторов роста растении.* М., 1962.
5. B o t e z Gh., O n i s c u C., Bul. Inst. polit. Iași, X(XIV), *3—4*, 139 (1964).
6. B o t e z Gh., O n i s c u C., M e r i c ă E., G o r e a C., Bul. Inst. polit. Iași, XIII(XVIII), *1—2*, 257 (1967).
7. B o t e z Gh., O n i s c u C., M e r i c ă E., Bul. Instit. polit. Iași, XVI(XX), *1—2*, 161 (1970).
8. B e l l a m y J. L., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry.* New-York, 1953, 236.
9. A v r a m M., M a t e e s c u Gh., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966.
10. I o n e s c u M., P a n e a I., Studia Univ. Babeș-Bolyai, 1, 11 (1967)

DERIVAȚI SULFONAMIDAȚI AI ACIZILOR FENOXI-, CREZOXI-, GUAIACOXI- ȘI XILENOXI-γ-BUTIRICI

(Rezumat)

Se expun rezultatele studiului cu privire la sinteza și structura derivaților sulfonamidați proveniți din acizii fenoxi-, crezoxi-, guaiacoxi- și xilenoxi-γ-butirici, pentru care se pot prevedea acțiuni metabolice asupra sistemului nervos, sau acțiuni stimulatoare de creștere.

Din studiile efectuate se pot trage următoarele concluzii :

1. Esterii acizilor γ-fenoxibutirici se pot clorosulfona cu randamente bune (80...90%) la temperaturi cuprinse între 30°...60°C utilizînd un raport molar între ester și acid clorsulfonic de 1:7.

2. Esterii sulfoclorurați obținuți reacționează foarte ușor cu amoniacul, aminele și morfolina conducînd, după hidroliză, la acizii sulfonamidați corespunzători.

3. Structura produșilor obținuți s-a confirmat prin studiul spectrelor în infraroșu.

4. S-au sintetizat 24 noi compuși, dintre care unii pot găsi utilizări practice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

УДК 541.128;547.556.3

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Х. И. АРЕШИДЗЕ, Г. О. ЧИВАДЗЕ и Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ

1. Введение

Масштабы производства ароматических нитрилов уже сейчас довольно значительны. Наибольшее промышленное значение наряду других ароматических нитрилов имеет и бензонитрил, о чем свидетельствует неуклонный рост его получения и применения.

Ранее было показано, что высокий выход бензонитрила достигается при аммонолизе кислородсодержащих производных бензола [1], [2].

Но с открытием реакции окислительного аммонолиза углеводородов, внимание ученых было уделено его дальнейшему развитию, в виду явного превосходства получения нитрилов этой реакцией.

В последние годы появились работы как советских, так и зарубежных исследователей посвященные аммонолизу алкилароматических углеводородов над окисными катализаторами [3]...[5]. Описано несколько вариантов реакции окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов отличающихся главным образом, применяемыми катализаторами и соотношениями реагирующих компонентов.

В настоящее время благодаря открытию новых катализаторов, наметилась возможность использования реакции окислительного аммонолиза для создания новых промышленных процессов получения нитрилов.

Существующие для окислительного аммонолиза катализаторы, большей частью даны в патентах и по понятной причине скудно описаны. Известно, что они содержат активную фазу в большом количестве, а в качестве носителей катализаторов применяются дорогостоющие материалы, многие которых получаются синтетическим путем.

Данная работа проведена с целью подыскания активного и селективного катализатора для реакции окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов. В качестве подкладки катализатора подобран природный алюмосиликат – гумбрин (глина из села Гумбри, Грузинской ССР), а в качестве активной фазы окислы Ag, Fe, Cr, Mg, Mo, Bi, P с малым их содержанием.

2. Результаты и их обсуждение

При подборе носителя для катализаторов важную роль играет характер пористости, величина поверхности и его химическая природа. Существенное влияние на активность катализатора оказывает методика его приготовления и состав активной фазы.

Результаты адсорбционных исследований (рис. 1 и 2) полученные по парам бензола для гумбрина и катализаторов № 1 и № 5 проявившие наиболее низкую и наиболее высокую активность в реакции окислительного аммонолиза толуола показали, что изотермы адсорбции паров бензола имеют *s*-образную форму, характерную для неоднороднопористых адсорбентов, и имеют гистерезисную петлю органиченную областью капиллярной конденсации.

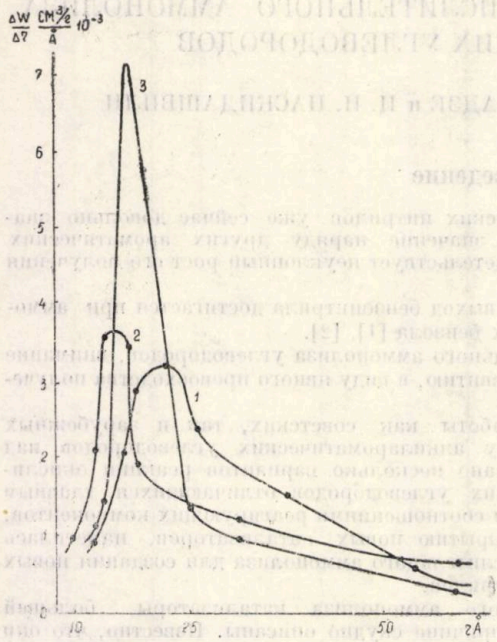


Рис. 1. — Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола : *1* — носитель гумбрин, *2* — катализатор № 6, *3* — катализатор № 1.

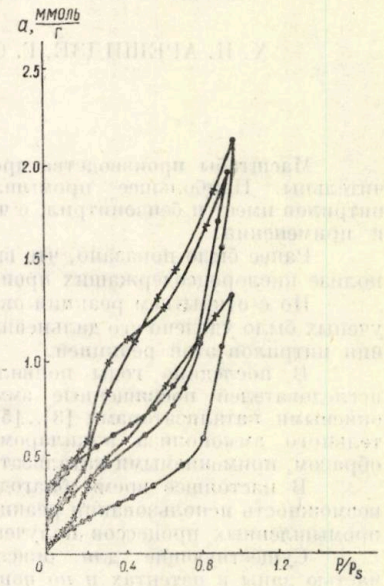


Рис. 2. — Дифференциальные структурные кривые распределения объема пар по эффективным радиусам полученных катализаторов на сонове гумбрина : *1* — носитель гумбрин, *2* — катализатор № 6, *3* — катализатор № 1.

В результате модифицирования природного гумбрина треххлористым хромом (катализатор № 5) наблюдается рост его адсорбционной способности. Она увеличивается с 0,35 до 0,44 м моль/г, а для катализатора № 1 — составляет всего 0,16 м моль при $p_s = 0{,}17$.

Удельная поверхность природного гумбрина равна 92 м²/г, а для катализаторов № 1 и № 5 соответственно — 41 и 115 м²/г.

Следовательно, у катализатора № 5 удельная поверхность увеличивается, а у катализатора № 1 — уменьшается в два раза по сравнению с

носителем. Уменьшение поверхности по всей вероятности вызвано блокировкой микропор вследствие заполнения пор. В случае обработки гумбрина методом ионного обмена, по видимому, освобождаются адсорбционные центры, что увеличивает адсорбционную способность и удельную поверхность.

Дифференциальные структурные кривые, показывают, что для носителя-гумбрина радиусы преобладающих пор лежат в довольно широком интервале от 15 до 70 Å.

Катализаторы № 1 и № 5 обладают более однородной структурной пор с максимумом в области 15...40 Å. Таким образом, изменение методики приготовления катализатора приводит к перестройке структуры и изменению общего объема пор.

Экспериментальные данные по окислительному аммонолизу алкилароматических углеводородов приведенные в таблице 1, показывают, го меньшей активностью и селективностью из исследованных катализаторов характеризуется катализатор модифицированный треххлористым хромом. Данное обстоятельство указывает на то, что в рассмотренной реакции увеличение до определенной величины удельной поверхности катализатора не влияет на ход реакции, а решающую роль играет природа активной фазы катализатора.

В качестве модельной реакции окислительного аммонолиза ароматических углеводородов был взят окислительный аммонолиз толуола. Поэтому все синтезированные нами пять катализаторов были испытаны при превращении толуола, а из них наиболее лучшие катализаторы были применены в реакции окислительного аммонолиза этил-, пропил- и изопропилбензола.

Как видно из таблице 1 в сравнимых условиях опытов температура 450°С, объемная скорость подачи толуола 0,1 час$^{-1}$, молярное соотношение $C_7H_8:NH_3:O_2:H_2O$ =1:6:10:2, в реакции превращения толуола наиболее активным оказался катализатор № 1, а наиболее пассивным – № 5. Наибольшая избирательность, в реакции окислительного аммонолиза толуола наблюдается у катализатора № 1, на котором при конверсии толуола 63,7% выход бензонитрила на пропущенный толуол достигает 57,7% вес, а на превращенный углеводород составляет 90,5%.

Наиболее крекирующим из исследованных катализаторов оказался катализатор № 2, на котором при 450°С, конверсия толуола составляет 72,7%, выход бензонитрила на превращенный толуол достигает всего 73,1%, а с повышением температуры до 475°С, доходит до 62,1% (таблица 1). Для нахождения максимальных выходов целевого продукта опыты ставились в разных условиях. Реакция окислительного аммонолиза нами проведена как с участием водяного пара так и без него.

Как видно из результатов опытов добавление водяного пара в зону реакции благоприятно влияет на окислительный аммонолиз толуола, увеличивается степень конверсии и повышается выход бензонитрила. В сравнимых условиях опытов (температура 425°С, молярное соотноше-

Таблица 1

Условия и результаты опытов окислительного аммонолиза толуола

№ п/п	Температура опыта °С	Объемная скорость час$^{-1}$	Конверсия толуола	Выход бензонитрила на пропущенный толуол	Выход бензонитрила на превращенный толуол	Состав катализата в вес %			
						Толуол	Бензальдегид	Бензонитрил	Бензойная кислота
Катализатор № 1; Толуол : аммиак: кислород=1:2:6									
1	375	0,1	45,7	19,6	43,0	55,2	5,3	20,0	18,5
2	400	0,1	48,9	24,2	49,7	49,4	3,5	28,9	18,2
3	425	0,1	55,5	40,0	72,1	44,5	1,9	40,0	13,6
4	450	0,1	65,9	39,4	59,8	40,1	1,3	46,4	12,2
5	500	0,1	82,3	33,6	48,7	30,2	1,2	57,7	10,9
Катализатор № 1; Толуол: аммиак: кислород: вода=1:3:6:2									
6	400	0,1	52,6	36,3	68,9	45,1	3,3	34,6	17,0
7	425	0,1	62,1	45,4	73,1	37,9	1,8	45,4	14,9
8	450	0,1	68,8	44,1	64,1	35,3	1,3	50,0	12,4
Катализатор № 1; Толуол: аммиак: кислород: вода=1:4:10:2									
9	400	0,1	54,9	42,5	77,3	42,9	2,0	40,5	14,6
10	425	0,1	64,4	53,6	83,3	35,0	1,1	52,8	11,3
11	450	0,1	69,6	52,3	75,1	33,1	0,8	57,1	9,0
Катализатор № 1; Толуол: аммиак: кислород: вода: 1:6:10:2									
12	400	0,1	53,9	47,2	87,5	42,5	1,5	43,6	12,4
13	425	0,1	65,6	57,3	87,3	33,8	0,8	56,4	9,0
14	450	0,1	69,2	55,2	79,8	33,0	0,6	59,2	7,2
Катализатор № 1; Толуол: аммиак: кислород: вода=1:8:10:2									
15	400	0,1	54,1	47,9	88,5	42,2	1,5	44,3	12,0
16	425	0,1	65,8	59,1	89,8	33,1	0,9	57,2	8,8
17	450	0,1	70,4	55,0	78,1	32,2	0,7	60,1	7,0
Катализатор № 1; Толуол : аммиак : кислород : вода=1:6:10:2									
18	425	0,05	69,2	55,3	79,9	32,4	0,8	58,3	8,5
19	425	0,15	63,7	57,7	90,5	34,5	1,1	55,0	9,4
20	425	0,20	60,7	54,7	90,0	36,8	1,3	51,3	10,6
Катализатор № 2 ; Толуол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2									
21	425	0,1	67,3	56,3	83,6	32,7	1,0	56,3	10,0
22	450	0,1	72,7	53,1	73,1	30,9	1,0	60,2	7,9
23	475	0,1	77,7	47,7	62,1	30,0	0,5	62,3	7,2
24	450	0,15	67,0	60,3	89,9	31,9	1,2	58,4	8,5
25	475	0,15	74,1	49,6	66,7	31,0	1,3	59,6	8,1
Катализатор № 3 ; Толуол : аммиак : кислород : вода = 1:4:10:2									
26	400	0,1	49,2	43,3	88,0	45,5	3,5	38,8	12,2
27	425	0,1	59,1	52,5	88,1	38,3	3,1	49,3	9,3
28	450	0,1	63,2	54,2	85,8	36,2	2,4	53,4	8,0
29	475	0,1	69,6	48,5	69,4	34,9	1,9	56,0	7,2
30	500	0,1	73,6	78,8	66,3	32,3	1,4	59,8	6,5

Таблица 1 *(Продолжение)*

№ п/п	Температура опыта °С	Объемная скорость час$^{-1}$	Конверсия толуола	Выход бензонитрила на пропущенный толуол	Выход бензонитрила на превращенный толуол	Состав катализата в вес %			
						Толуол	Бензальдегид	Бензонитрил	Бензоиная кислота
Катализатор № 4 ; Толуол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2									
31	425	0,1	57,5	44,3	77,0	41,8	1,5	43,6	13,1
32	450	0,1	67,7	51,0	77,3	36,4	1,0	51,9	10,7
33	425	0,1	48,7	41,5	69,8	46,7	1,6	41,8	9,9
34	450	0,1	56,8	45,1	73,1	42,9	1,0	48,3	7,8

ние толуол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2). Катализатор № 1 в реакции окислительного аммонолиза толуола без регенерации проработал 140 часов, сохраняя первоначальную активность, а без водяного пара всего 75 часов. Вероятно водяной пар снимает с поверхности катализатора смолистые вещества и тем самым удлиняет срок его службы.

Как видно из данных таблице 1 на катализаторе № 1 с повышением температуры реакции от 375° до 500°С увеличивается конверсия толуола от 45,7 до 82,3% с одновременным повышением в катализате бензонитрила, но в пересчете на пропущенный толуол содержание бензонитрила достигает максимума при 425°С.

При более низких температурах реакции, интенсивнее идет реакция окисления толуола, в результате чего в катализате увеличивается количество бензальдегида и бензойной кислоты.

Следует отметить, что продукты реакции полученные на катализаторе № 1 при объемной скорости подачи толуола 0,1 час$^{-1}$ содержат 54,4% бензонитрила, а повышение скорости до 0,2 час$^{-1}$ вызывает уменьшение нитрила до 51,3% (таблица 1).

Заметное влияние на выход бензонитрила оказывает изменение соотношения реагирующих компонентов. При окислительном аммонолизе толуола лучшие результаты были получены при подаче 6 молей аммиака и 10 молей кислорода воздуха. Уменьшение количества аммиака от 6 до 3 молей приводит к снижению выхода бензонитрила от 56,4 до 45,4% в катализате, а на превращенный толуол соответственно составляет 87,3 и 73,1%. Увеличение количества молей аммиака выше шести, практически не влияет на выход бензонитрила (таблица 1).

Опыты по изучению влияния кислорода на реакцию окислительного аммонолиза толуола проводились при объемной скорости подачи превращаемого углеводорода 0,1 час$^{-1}$ и молярном соотношении углеводород : аммиака равной 1 : 6. Максимальный выход бензонитрила наблюдается при подаче в реакционную зону 10 молей кислорода. Дальнейшее его увеличение до 20 молей незначительно влияет на выход бензонитрила.

Таким образом установлено, что на катализаторе № 1 оптимальными условиями получения бензонитрила является температура 425°С, объемная скорость подачи толуола 0,15 час$^{-1}$ и молярное соотношение толуол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2, что обеспечивает выход бензонитрила в катализате 55,0% и на превращенный толуол 90,5%.

Для замены в катализаторах дорогостоящего серебра, более дешевыми металлами в реакции окислительного аммонолиза толуола, нами также исследованы смешанные окисные катализаторы : № 2 содер-

Таблица 2

Условия и результаты опытов окислительного аммонолиза этил-, изопропил- и пропилбензола

№ п/п	Температура опыта °С	Объемная скорость час$^{-1}$	Конверсия пропущенного углеводорода	Выход бензонитрила на пропущенный углеводород	Выход бензонитрила на превращенный углеводород	Состав катализата в вес %							
						Толуол	этилбензол	изопропилбензол	пропилбензол	бензальдегид	бензонитрил	бензойная кислота	Непредельные
Катализатор № 1 ; Этилбензол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2													
1	400	0,1	67,73	50,74	74,96	2,0	31,1			2,3	48,8	9,7	6,1
2	425	0,1	77,11	61,65	79,95	2,7	21,7	—		2,1	58,7	9,0	5,8
3	450	0,1	84,82	64,52	76,51	2,9	15,9			1,8	65,3	8,6	5,5
4	475	0,1	90,10	60,21	66,93	3,0	11,8			1,5	71,0	8,1	4,6
5	500	0,1	92,44	49,71	71,97	2,7	10,8			1,3	69,5	7,8	7,9
Катализатор № 2 ; Этилбензол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2													
6	425	0,1	78,57	57,54	73,60	2,9	20,7			3,1	55,6	12,3	5,4
7	450	0,1	85,06	57,73	67,73	3,1	16,3			2,3	62,4	11,0	4,9
8	475	0,1	88,59	61,04	68,90	3,3	12,9			1,8	68,0	9,3	4,7
Катализартор № 3 ; Этилбензол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2													
9	425	0,1	77,11	54,64	70,85	3,0	22,9			2,8	53,8	11,6	5,9
10	450	0,1	82,67	58,58	70,86	3,2	18,1			2,5	60,8	10,1	5,3
11	475	0,1	87,65	54,32	61,97	3,4	15,2			1,9	66,7	8,0	4,8
Катализатор № 1 ; Изопропилбензол : аммнак : кислород : вода = 1:6:10:2													
12	400	0,1	80,63	45,47	56,26	1,8	1,0	30,6	—	1,6	49,4	8,1	7,5
13	425	0,1	80,57	45,08	68,36	2,0	1,3	21,2	—	1,1	60,0	6,8	7,6
14	450	0,1	86,82	63,65	73,17	2,1	0,9	14,5	—	0,8	69,9	4,6	7,2
15	475	0,1	91,33	48,90	53,47	2,0	1,0	13,0	—	0,8	72,1	4,1	7,0
Катализатор № 1 ; Пропилбензол : аммиак : кислород : вода = 1:6:10:2													
16	400	0,1	67,73	40,68	59,66	1,0	1,3	1,8	34,2	1,8	42,8	8,5	8,6
17	425	0,1	78,07	49,97	63,76	1,4	1,6	2,0	23,9	1,3	54,0	6,4	9,4
18	450	0,1	83,53	57,54	68,73	1,7	1,9	2,2	17,6	0,9	61,3	4,9	9,5
19	475	0,1	90,33	45,16	49,81	1,8	2,2	2,4	14,2	0,7	65,3	3,8	9,4

жащий Fe, Cr, Mg и № 3 – Fe, Mo, Bi, P на гумбрине. Как показали исследования (таблица 1) катализатор № 2 проявляет почти такую же активность как катализатор № 1, а катализатор № 3 характеризуется более низкой степенью превращения толуола, но лучшей селективностью.

Продолжая исследования по окислительному аммонолизу ароматических углеводородов мы в качестве объекта исследования выбрали этил-, пропил- и изопропилбензол. Нас интересовало влияние длины радикала и его строения на ход реакции в условиях наших опытов. Поэтому и были избраны вышеуказанные алкилароматические углеводороды. В качестве катализатора мы избрали катализатор № 1 показавший высокую активность в реакции окислительного аммонолиза толуола.

Как видно из результатов исследования (таблица 2), при прочих равных условиях опытов заметно повышается степень конверсии изопропилбензола и выход бензонитрила в катализате больше, чем при о превращении толуола.

Как при окислительном аммонолизе толуола, так и этил-, пропил- и изопропилбензола повышение температуры реакции до определенного предела (475°C), положительно влияет на выход бензонитрила в продуктах реакции, но в результате возрастания побочных реакций выход бензонитрила на пропущенный изопропилбензол уменьшается. Количество бензонитрила в катализате колеблется от 49,4 до 72,1 %, а что касается бензойной кислоты, ее выход снижается от 8,5 до 3,8 % (таблица 2).

Как видно из данных (таблица 2), при превращении пропилбензола в катализате появляется изопропилбензол в результате реакции изомеризации алкильного радикала.

В отличие от толуола при окислительном аммонолизе исследованных других алкилароматических углеводородов в катализате появляется неидентифицированное вещество, максимальные количество которого достигается при превращении пропилбензола.

Как видно из результатов анализа, газообразные продукты реакции содержат : углекислый газ, окись углерода и синильную кислоту.

3. Экспериментальная часть

Исходные углеводороды – продажный толуол, этил- , изопропил- и пропилбензол подвергались перегонке на ректификационной колонке эффективностью в 52 теоретические тарелки. После перегонки физические показатели индивидуальных углеводородов совпадали с литературными данными и были хроматографически чистыми.

Для реакции окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов были приготовлены катализаторы, содержащие природный гумбрин. Катализатор № 5 был получен методом ионообменной реакции между гумбрином и 0,2 н раствором треххлористого хрома, как это описано в работе [6]. Ионообменную реакцию проводили три раза. Исследование

химического состава гумбрина до и после его обработки раствором треххлористого хрома показало, что Na, Ca, Mg и K в гумбрине замещаются хромом. Полноту замещения контролировали до отрицательной реакции на выше указанные ионы в растворе. Дальнейшая обработка гумбрина не привела к обогащению катализатора хромом.

Таблица 3

Свойства катализаторов

Номер катализаторов	Вещества, применяемые для приготовления катализаторов, подкладка гумбрина	Методы приготовления катализаторов	Содержание окислов в весовых процентах и их соотношение	Удельная поверхность	Коэффициент механической прочности кг/мм
1	$AgNO_3$	пропитка	Ag_2O 10,0	49	1,65
2	$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$ $Fe(NO_3)_2 . 9H_2O$ $Cr(NO_3)_2 . 9H_2O$	пропитка	MgO Fe_2O_3 Cr_2O_3 } 15,0 соотношение 1:3:2	45	1,60
3	$Bi(NO_3) . 5H_2O$ $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ H_2MoO_4 H_2PO_4	пропитка и механическое смешивание	Bi_2O_3 Fe_2O_3 MoO_3 P_2O_5 } 15,0 соотношение 1:1,5:1,0:0,2	46	1,54
4	$CO(NO_3)_2 . 6H_2O$	пропитка	CoO 10,0	48	1,68
5	$CrCl_3$	ионообмен	Cr 1,68	115	1,39
	Природный гумбрин	—	—	92	—

Катализаторы № № 1, 2 и 4 были приготовлены пропиткой гумбрина растворами соответствующих солей. Последние даны в таблице 3. Катализатор № 3 готовили следующим образом: к раствору молибденовой кислоты добавляли фосфорную кислоту и раствор нитрата железа. Этой смесью пропитывали гумбрин, а затем смешивали с порошкообразным нитратом висмута. Из полученной тестообразной массы готовили таблетки размером 3 × 4 мм. Механическая прочность катализаторов изучалась после их сушки при 110°C на ноже. Удельная поверхность катализаторов определялась хроматографическим методом по адсорбции аргона [7]. Результаты приведены в таблице 3.

Катализаторы № 1, № 5 и природный гумбрин были детально исследованы на адсорбционной весовой вакуумной установке с кварцевыми микровесами по парам бензола при температуре 20° ± 0,01°C. Методика

эксперимента описана в работе [8]. Были рассчитаны пористость, удельная поверхность, дифференциальные структурные кривые. Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2.

Опыты по окислительному аммонолизу проводились на проточной установке со стационарным слоем катализатора. Туда же вводились аммиак и воздух из баллона с требуемой скоростью, установленной по реометру.

Реактором служила кварцевая трубка загруженная катализатором в количестве 80 мл. Длина слоя катализатора 200 мм, длина трубки 20 мм. Реакцию окислительного аммонолиза алкилароматических углеводородов осуществляли с участием воды, которая перед подачей в зону реакции испарялась и подавалась в виде паровоздушной смеси.

Продукты реакции конденсировались сначала в приемник, снабженный обратным холодильником, а затем в последовательно соединенных ловушках, охлаждаемых льдом и твердой углекислотой в ацетоне.

Отходящие газы, полученные в опытах с лучшими выходами бензонитрила освобожденные от аммиака собирали и периодично анализировали для составления материального баланса. Полученные жидкие катализаты окислительного аммонолиза сушили и анализировали на хроматографе ХТ-63. Из большого количества исследованных неподвижных фаз наилучшее разделение всех компонентов достигалось на последовательно включенных 2 метровых колонках диаметром 4 мм заполненных целитом-545, на которой был нанесен в первой колонке β, β′-окиспропионитрил, второй – эфир монита гексапропионитрила 15% к весу целита. Температура колонки – 120°С, скорость гелия – 30 мл/мин.

Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов полученных в оптимальных условиях при окислительном аммонолизе алкилароматических углеводородов на катализаторе № 1 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты анализа газообразных продуктов полученных окислительным аммонолизом углеводородов на катализаторе № 1

Превращаемое вещество	Выход продуктов мол/мол		
	CO	CO_2	HCN
Толуол	1,25	2,11	0,14
Этилбензол	1,21	2,18	0,21
Изопропилбензол	0,96	2,56	0,25
Пропилбензол	1,12	2,59	0,34

Поступило, 2 декабря 1973

Институт физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили, АН Грузиксой ССР, Тбилиси, СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. * * * Франц. пат. № 113 263 (Chem. Zbl., **3**, 952 (1959)).
2. * * * Амер. пат. № 290 150 (Chem. Zbl., **36**, 12163 (1960)).
3. Denton W. J., Bishop R. R., Ind. Eng. Chem., **42**, *5*, 796 (1959).
4. Кагарлицкий А. Д., Суворов Б. В., Рафиков С. Р., Костромин А. И., ЖПХ, **36**, 1848 (1963).
5. Мехтиев С. Д., Ризаев Р. Г., Камбаров Ю. Г., Новрузова А.Ш. Азерб. хим. ж., *2*, 18 (1965).
5. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О., ДАН СССР, **173**, 4, 821 (1967).
7. Буянова И. Е., Будкова Т. Б., Карнаухов А. П., Кинетика и катализ, **6**, 1085 (1965).
8. Цицишвили Г. В., Барнабишвили Д. Н., ДАН СССР, **92**, 633 (1953).

NOI CATALIZATORI PENTRU AMONOLIZA OXIDATIVĂ A HIDROCARBURILOR ALCHIL-AROMATICE

(Rezumat)

Lucrarea are ca scop găsirea de noi catalizatori activi și cu selectivitate ridicată pentru reacția de amonoliză oxidativă a hidrocarburilor alchil-aromatice.

Determinările experimentale privind amonoliza oxidativă au fost efectuate în strat fix de catalizator, la temperatura de 400°...500°C, folosind viteze volumetrice cuprinse 0,1...0,2 h^{-1} și rapoarte molare între C_7H_8:NH_3:O_2:H_2O cuprinse între 1:2:6:2...1:6:10:2.

S-au încercat catalizatori pe bază de Ag, Fe, Cr, Mg, Mo, stabilindu-se că activitatea cea mai mare o au catalizatorii pe bază de crom.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

C. D. 547.787

COMPOSÉS DE LA CLASSE DES OXADIAZOLES

PAR

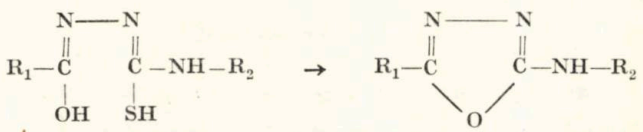
MARIA TUTOVEANU, EUGENIA COMANIŢĂ et CORNEL AIRINEI

1. Introduction

Dans des travaux antérieurs [1]...[3] on a synthétisé par addition des hydrazides aux sothiocyanates un e série de nouveaux 1-acyl-thiosemicarbazides-4-substitués, de forme générale

$$R_1—CO—NH—NH—CS—NH—R_2.$$

Le groupe 1-acyl-thiosemicarbazidique-4-substitué se caractérise par une réactivité spécifique qui permet l'utilisation de ces substances à l'obtention, comme résultat de certaines réactions de cyclisation, de nouveaux composés hétérocycliques appartenant à diverses classes : triazoles, thiadiazoles ou oxadiazoles. Ainsi, par cyclisation sous l'action d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium on obtient 5-mercapto-1, 2, 4-triazoles-3, 4-bisubstitués (*op. cit.*) et par la cyclisation sous l'action de l'acide sulfurique concentré à froid on obtient une série de 1, 3, 4-thiadiazoles-2-substitués [4]. Les agents oxydants transforment les acyl-thiosemicarbazides en dérivés des oxadiazoles, avec élimination d'hydrogène sulfuré qui s'oxydent jusqu'au soufre élémentaire, conformément à la réaction :



L'activité antituberculeuse de certains dérivés 2-substitués étant consignée dans la littérature [5], [6], nous nous sommes proposés de préparer de nouveaux oxadiazoles par l'oxydation de certains acyl-thiosemicarbazides déjà obtenus antérieurement.

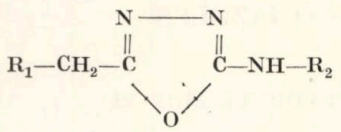
L'oxydation peut être réalisée en présence de l'iode, du sulfate de cuivre [7] ou du HgO [8], ou par l'action de l'azide de sodium en présence de l'oxyde de plomb dans une atmosphère de bioxyde de carbone — procédé Stollé [9], [10]. Par la réaction des acyl-thiosemicarbazides avec l'hydrazine, E. Hoggarth [11] a obtenu de même des oxadiazoles.

2. Résultats théoriques

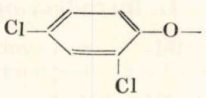
Les rendements obtenus, qui dans la majorité des cas dépassent 90%, de même que les conditions de travail faciles nous ont déterminés à utiliser la méthode d'oxydation par l'iode des mercaptides de sodium dans un milieu

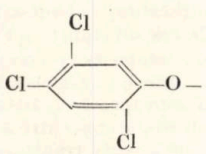
d'alcool aqueux. La réaction a lieu à froid en traitant la thiosemicarbazide sous sa forme de sel de sodium par une solution d'iode – iodure de potassium. La séparation de la substance a lieu immédiatement; on la filtre en la lavant avec un peu d'eau et de sulfure de carbone afin de mettre de coté le soufre.

Par cette méthode, en partant des thiosemicarbazides des acides naphtylacétique, phénoxyacétique, 2,4-dichlor-phénoxyacétique et 2,4,5-trichlor-phénoxyacétique nous avons synthétisé les oxadiazoles suivants :



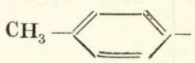
R_1 : $C_{10}H_7$—
C_6H_5—O—





R_2 : C_6H_5—
CH_3—

$CH_2 = CH—CH_2$—



3. Partie expérimentale

a) *2-Methylamino-5-naphtylmethyl-1,3,4-oxadiazole* (II)

1 g 1-naphtylacétyl-4-méthyl-thiosemicarbazide en suspension dans 100 ml d'alcool est traité avec 2 ml NaOH 4N à froid ; la substance se dissoud en formant du mercaptide de sodium. On ajoute à la solution obtenue 100 ml d'une solution d'iode dans de l'iodure de potassium 1%. Dès les premières gouttes la séparation de l'oxadiazole commence et ce dernier se dépose totalement quand on ajoute toute la quantité d'oxydant. On filtre en lavant avec un peu d'eau et de sulfure de carbone afin d'écarter le soufre résulté de la réaction. Après une recristallisation de l'alcool aqueux la substance fond à 204°C.

b) *2-Phénylamino-5-(2,4,5-trichlor-phénoxymethyl)-1,3,4-oxadiazole* (X)

1 g 1-(2,4,5-trichlor-phénoxyacétyl)-4-phényl-thiosemicarbazide en suspension dans 100 ml alcool est traité avec 2 ml NaOH 4N. Ensuite, au mercaptide formé en solution on ajoute par gouttes 100 ml solution de iode — iodure de potassium 1% et l'oxadiazole commence à séparer partiellement. La séparation s'effectue complètement par évaporation. Après filtrage et lavage à l'eau et au sulfure de carbone on purifie le produit en le faisant dissoudre dans l'alcool et en ajoutant de l'eau jusqu'à ce qu'on obtient une légère opalescence. P. f. 162°C.

Compte tenu de fait que la méthode de préparation des autres produits se poursuit d'une manière analogue, nous présentons ci-dessous le tableau synoptique des nouveaux composés synthétisés (tableau 1).

Tableau 1

Composées synthétisés

Nr. crt.	Dénomination du produit	Point de fusion °C	Solvent de cristallisation	N %	
				calculé	trouvé
I	2-phénylamino-5-naphtylméthyl-1, 3, 4-oxadiazole	170	$C_2H_5OH + H_2O$	13,95	13,80
II	2-méthylamino-5-naphtylméthyl-1, 3, 4--oxadiazole	204	$C_2H_5OH + H_2O$	17,57	17,55
III	2-allylamino-5-phénoxyméthyl-1, 3, 4-oxadiazole	130	$C_2H_5OH + H_2O$	18,10	17,93
IV	2-phénylamino-5-phénoxyméthyl-1, 3, 4-oxadiazole	120	$C_2H_5OH + H_2O$	15,73	15,90
V	2-méthylamino-5-phénoxyméthyl-1, 3, 4-oxadiazole	175	$C_2H_5OH + H_2O$	20,48	20,29
VI	2-*p*-tolylamino-5-phénoxyméthyl-1, 3, 4-oxadiazole	138	$C_2H_5OH + H_2O$	14,94	14,75
VII	2-méthylamino-5-(2,4-dichlor-phénoxyméthyl)-1, 3, 4-oxadiazole	145	$C_2H_5OH + H_2O$	15,36	15,47
VIII	2-*p*-tolylamino-5-(2,4-dichlor-phénoxyméthyl) - 1, 3, 4-oxadiazole	163	$C_2H_5OH + H_2O$	12,00	11,82
IX	2-phénylamino-5-(2, 4-dichlor-phénoxyméthyl) - 1, 3, 4-oxadiazole	178	$C_2H_5OH + H_2O$	12,50	12,63
X	2-phénylamino-5-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyméthyl) - 1, 3, 4-oxadiazole	162	$C_2H_5OH + H_2O$	11,33	11,60
XI	2-méthylamino-5-(2, 4, 5-trichlor-phénoxyméthyl) - 1, 3, 4-oxadiazole	120	$C_2H_5OH + H_2O$	13,61	13,89

4. Recherche sur la structure des composés synthétisés

La structure chimique des nouveaux produits a été déterminée par des recherches quantitatives, par le microdosage de l'azote et par une étude spectrophotométrique à l'aide des spectres en infrarouge.

En analysant les spectres des oxadiazoles comparativement à ceux des acylthiosemicarbazides de départ on constante la disparition de la bande amide I dans l'intervalle 1 670...1 695 cm^{-1} (fig. 1), ce qui constitue une preuve que la cyclisation a eu lieu.

Les spectres des produits examinés I, IV et V (fig. 1), présentent les bandes caractéritiques suivantes :

$$\nu_{NH} = 3\,100...3\,280\ cm^{-1},\ \nu_{C=N} = 1\,610...1\,630\ cm^{-1},\ \nu_{C=C} = 1\,600\ cm^{-1},$$
$$\nu_{C-O-C} = 1\,050\ cm^{-1},\ \nu_{C-H\ arom.} = 3\,000...3\,100\ cm^{-1},$$

ainsi qu'il ressort de la fig. 1.

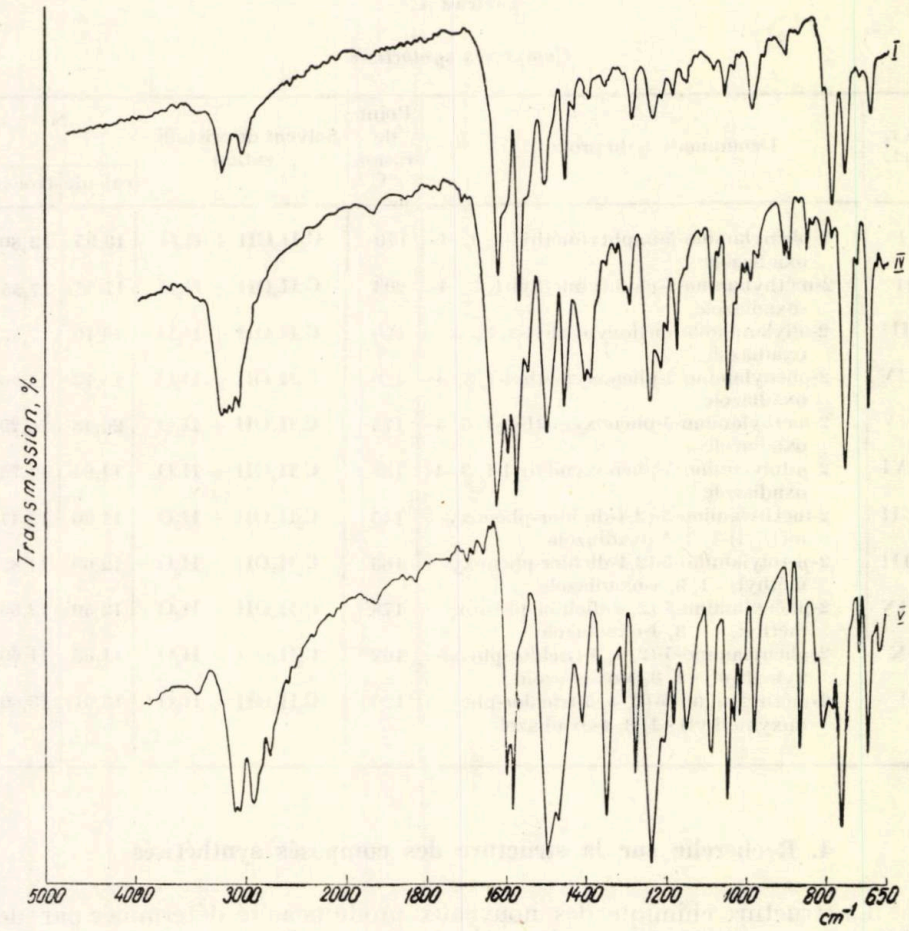


Fig. 1. — Spectres IR des oxadiazoles I, IV et V (tableau 1).

5. Conclusions

L'intérêt présenté par l'activité antituberculeuse des dérivés de 1,3, 4-oxadiazole-2-substitués nous a incité à synthétiser de nouveaux composés substitués en 5 par un reste naphtyleméthyle, phénoxyméthyle ou phénoxyméthyle substitué par des atomes de halogène.

La cyclisation des 1-acylthiosemicarbazides-4-substitués par des radicaux phényle, méthyle, allyle a été effectuée par une oxydation à l'iode des mercaptides de sodium dans un milieu alcoolique aqueux.

La structure des composés a été déterminée par voie chimique, par microdosage de l'azote et par des spectres de vibration moléculaire en infrarouge.

Reçue le 19 décembre 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique et macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Matei I., Comaniţă E., Bul. Inst. polit. Iaşi, XII(XVI), *1—2*, 189 (1966).
2. Comaniţă E., Tutoveanu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV (XIX), *1—2*, s. II, 89 (1969).
3. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, XVII (XXI), *3—4*, s. II, 89 (1971).
4. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, XVIII (XXII), *1—2*, s. II, 95 (1972).
5. Stempel A., Zelanskas J., Aeschlimann J. A., J. Org. Chem., **20**, 412 (1955).
6. Smith P., Science, **119**, 514 (1954)
7. Silberg A, Cosma N., St. şi cerc. Chimie (Cluj), 1, 155 (1959).
8. Herbert R. M., Klingbeil J. E., J. Org. Chem., **23**, 1912 (1958).
9. Stollé R., Gaertner E., J. Prakt. Chem., **442**, 150 (1925).
10. Stollé R., Fehrenbach K., Prakt. Chem., **122**, 289 (1929).
11. Hoggarth E., J. Chem. Soc., 1579 (1950).

COMPUŞI DIN CLASA OXADIAZOLILOR

(Rezumat)

S-au obţinut o serie de noi 1, 3, 4-oxadiazoli-2, 5-disubstituiţi prin ciclizarea 1-acil-tiosemicarbazidelor-4-substituite cu radicali fenil, metil, alil şi *p*-tolil. Ciclizarea s-a efectuat prin oxidare cu soluţie de iod — iodură de potasiu în mediu alcoolic apos.

Structura compuşilor a fost determinată prin microdozajul azotului şi spectre în infraroşu.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. D. 542.957; 632.952

COMPOSÉS DITHIOCARBAMIQUES À ACTION FONGICIDE

PAR

EUGENIA COMANIȚĂ et M. NICU

1. Introduction

Les composés dithiocarbamiques ont été indiqués comme fongicides depuis 1934. Leur apparition a constitué un moment remarcable dans la lutte contre les champignons microscopiques parasites qui jusqu'alors ne pouvaient être combattus qu'à l'aide de composés anorganiques à base de cuivre et de soufre ou par de substances organo-mercuriques. Grace à de nombreux avantages (absence de toxicité, large sphère d'action, possibilité de réduire la consommation des sels de cuivre, etc.) les dithiocarbamates se sont imposés comme des fongicides de valeur qui ont remplacé en grande mesure les produits anorganiques.

De ces substances, déjà connues et employées en agriculture sur une grande échelle, font partie les dérivés de l'acide diméthyl-dithiocarbamique et ceux de l'acide éthylène-bis-dithiocarbamique. Le zinèbe, le plus utilisé des fongicides de la classe des dithiocarbamates est tout aussi toxique pour les champignons que la bouillie bordelaise. Le zinc contenu dans la molécule agit aussi comme microélément et influence favorablement le développement de la plante traitée.

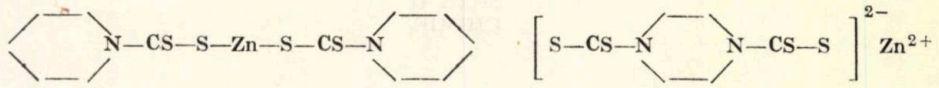
2. Résultats et discussions

Dans les recherches présentes on a réalisé la synthèse de certains composés dithiocarbamiques en partant d'amines cycliques saturées et d'aminoacides. On a utilisé la réaction connue des amines avec le sulfure de carbone, qui en présence d'alcalis découle d'après le schéma suivant :

$$R{-}NH_2 + CS_2 + NaOH \rightarrow R{-}NH{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}{-}SNa + H_2O$$

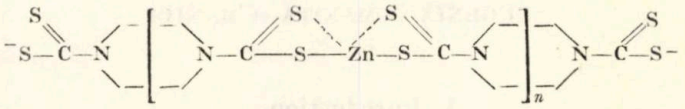
Les sels de sodium des acides dithiocarbamiques ont été transformés ensuite en sels de zinc ; ceux-ci, étant peu solubles dans l'eau, sont plus adéquats au but que nous nous sommes proposé.

Parmi les amines cycliques on a choisi pour ce travail la pipéridine et la pipérasine. Ces amines secondaires ont conduit, d'après une méthode connue [1], aux sels de sodium de l'acide pipéridine-dithiocarbamique et de l'acide pipérasine-1, 4-bis-dithiocarbamique. Par le traitement au sulfate de zinc on a obtenu les sels correspondants de zinc (I) et (II).



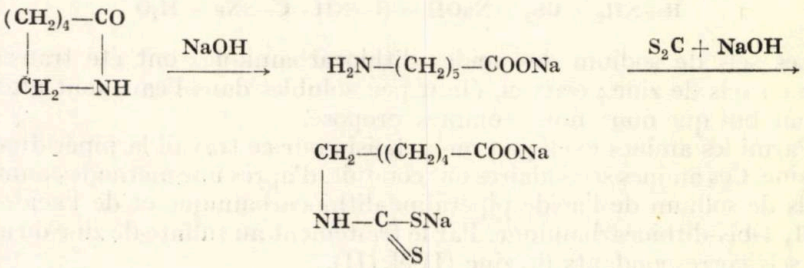
(I) (II)

La rigidité du noyau pipérasinique peut suggérer aussi une autre structure pour la substance (II). En y tenant compte, la formation de certains polymères chélatés est plus probable et la capacité de coordination de l'ion bivalent serait ainsi satisfaite par des groupes dithiocarbamiques de molécules diffférentes (liaisons intermoléculaires).

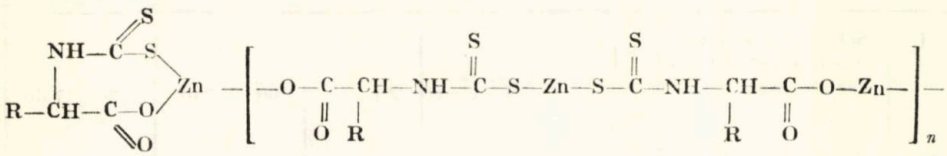


De tels polymères ont été obtenus comme sels dithiocarbamiques complexes à cuivre dans une méthode d'analyse quantitative [2]. Le sel de zinc prend par séchage un aspect vitreux et est insoluble dans tous les solvants organiques usuels. Chauffé au dessus de 255°C il se décompose.

La seconde partie de notre travail s'occupe de la même réaction au sulfure de carbone de certains aminoacides. La littérature fournit des indications quant à la préparation du sel d'ammonium de l'acide glycine-dithiocarbamique [3] et de la réaction des acides dithiocarbamiques correspondant à la glycine, à l'alanine, à la valine et à d'autres aminoacides avec différents ions métalliques [4]...[10]. En complétant ces synthèses on a passé à la préparation de certains dithiocarbamates provenus de la phénylalanine, de l'acide ε-aminocapronique et de l'acide glutamique. Les sels de sodium s'obtiennent en traitant l'acide avec deux ou même trois moles d'hydroxyde de sodium, fonction du nombre des groupes carboxyliques présentes dans la molécule de l'aminoacide. Le sel de sodium de l'acide N-dithiocarboxy-ε-aminocapronique a été préparé en utilisant comme produit de départ le ε-caprolactame qui réagit avec le sulfure de carbone après une préalable hydrolyse au sel de sodium de l'acide ε-aminocapronique :



L'addition au sulfure de carbone avec la formation des dithiocarbamates de sodium peut s'effectuer soit dans un milieu aqueux soit dans un solvant organique. On a préféré l'alcool éthylique qui permet que la réaction se déroule dans un milieu homogène (le sulfure de carbone étant soluble dans l'éthanol), ce qui diminue la durée du processus et aboutit à des produits plus purs. Quand les sels de sodium se transforment en sels de zinc les groupes acides SH et COOH rendent possible la réaction intra- ou intermoléculaire avec le métal bivalent :



Dans le dernier cas il résulte un polymère chelaté dans lequel le zinc peut se lier à deux groupes acides identiques ou différents (SH et COOH). On sait que, de même, dans la réaction de l'éthylène-bis-dithiocarbamate de sodium avec un métal bivalent, des complexes de coordination polymérisables prennent naissance. On a établi qu'en utilisant certaines solutions concentrées il résulte des polymères à faible solubilité et à action fongicide réduite. Les solutions diluées et l'addition de sel de sodium au sel métallique en excès favorisent la formation de produits avec un petit degré de polymérisation.

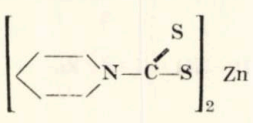
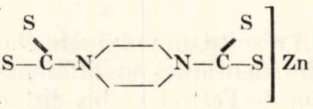
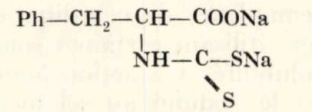
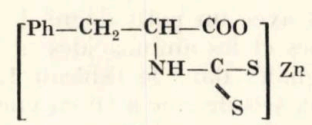
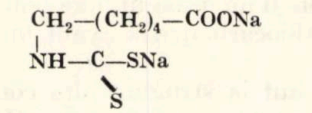
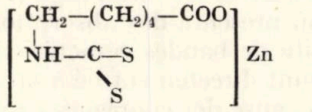
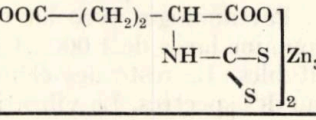
Les amines cycliques et les aminoacides utilisés dans les synthèses ont aboutit aux produits signalés dans le tableau 1.

La précipitation aux sels de zinc a eu en vue les conditions mentionnées ci-dessus pour l'obtention d'un produit monomère ou éventuellement d'un mélange avec des polydithiocarbamates ayant un petit degré de polymérisation.

Les aspects concernant la structure des composés synthétisés peuvent être discutés d'après les spectres en infrarouge (IR). Le nombre réduit d'éléments constitutionnels qui présente des absorptions en IR se traduit par un nombre relativement limité de bandes caractéristiques. Le groupe C = S du reste dithiocarbamique étant directement lié à un atome d'azote est difficile à localiser dans le spectre à cause des couplages de vibrations qui interviennent dans de telles conditions. Par analogie avec les thioamides cette absorption peut apparaitre dans le domaine large de 1 000...1 400 cm^{-1} ce qui mène à des interprétations très discutables. Le reste des éléments structuraux est facile à identifier dans le contenu des spectres. La vibration de la liaison C—S apparait constante chez tous les produits dans l'intervalle 630...660 cm^{-1}. Dans les sels (IV) et (VI) contenant le reste d'aminoacide, l'absorption N—H est présente à 3 250...3 350 cm^{-1}. Le sel obtenu de la pipéridine ne présente pas cette vibration (mise en évidence chez l'amine cyclique à 3 349 cm^{-1}) comme suite de la réaction d'addition au sulfure de carbone et du remplacement du proton par le métal. La même remarque est valable aussi pour le sel de la pipérasine. Le groupe aminique tertiaire qui prend naissance pourra être reconnu dans le

Tableau 1

Sels de sodium et de zinc de certains acides dithiocarbamiques

Nr. crt.	Dénomination	Formule	Rendement	Point de fusion	Analyse N(%)	
					calculé	déterminé
I	Sel de Zn de l'acide pipéridine-N-dithiocarboxylique		90	240	7,26	7,46
II	Sel de Zn de l'acide pipérasin-1,4-bis-dithiocarboxylique		—	255	9,29	9,54
III	Sel de Na de l'acide phénylalanine-N-dithiocarboxylique		—	263	4,92	4,65
IV	Sel de Zn de l'acide phénylalanine-N-dithiocarboxylique		83	284	4,59	4,42
V	Sel de Na de l'acide N-dithiocarboxy-ε-aminocapronique		—	260	5,58	5,76
VI	Sel de Zn de l'acide N-dithiocarboxy-ε-aminocapronique		85	295	5,18	5,05
VII	Sel de Zn de l'acide N-dithiocarboxy-glutamique		71	310	4,39	3,89

spectre par la vibration de la liaison C—N à 1 350 cm^{-1}. Les sels formés sur le compte du reste dithiocarbamique et des groupes COOH (IV), (VI) contenus dans la molécule de l'aminoacide présentent une bande large (asym.) dans le domaine 1 610...1 660 cm^{-1}, attribuée à l'ion carboxyle. Les dithiocarbamates (I), (II) et (VI) ayant plusieurs groupes méthylèniques dans leur molécule présentent des absorptions ν_{C-H} à 2 860 et 2 930 cm^{-1} et δ_{C-H} à 1 452 cm^{-1}.

Le sel de zinc obtenu du phényl-alanine contient des vibrations C—H aromatiques à 3 035 cm^{-1}.

La réaction entre les aminoacides et le sulfure de carbone a été étudiée aussi sous l'aspect cinétique. L'étude se réfère à l'addition de l'acide aminoacétique au sulfure de carbone. Au départ on a supposé que la formation du sel de sodium de l'acide glycine-dithiocarbamique a lieu en deux étapes succéssives :

1. Addition de la glycine au sulfure de carbone (phase lente) :

$$HOCO-CH_2-NH_2 + CS_2 \longrightarrow HOCO-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH$$

2. Neutralisation de l'acide glycine-dithiocarbamique par l'hydroxyde de sodium (phase rapide)

$$HOCO-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH + NaOH \longrightarrow NaOCO-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa + H_2O.$$

Dans les déterminations effectuées en utilisant des quantités connues de glycine, S_2C et NaOH, on a poursuivi la diminution de concentration de l'hydroxide de sodium au fur et à mesure que la réaction avançait, en titrant avec une solution alcoolique de mercapto-benzthiasole :

$$HOCO-CH_2-NH_2 + CS_2 + 2NaOH \longrightarrow NaOCO-CH_2-NH-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa + 2H_2O$$

Dans le calcul on a appliqué l'équation caractéristique pour la réaction de IIe ordre

$$\lg \frac{a-x}{b-x} = \frac{a-b}{2{,}303} kt + \lg \frac{a}{b},$$

où : a — la concentration du sulfure de carbone à $t = 0$, [moles/l], b — la concentration de la glycine à $t = 0$, [moles/l], x — la variation de la concentration des réactants, [moles/l].

Les déterminations expérimentales ont conduit aux résultats présentés dans les fig. 1 et 2. En analysant les données obtenues on conclut que la réaction d'addition de l'aminoacide au sulfure de carbone découle d'après un mécanisme bimoléculaire, la vitesse étant assez grande même à la température de 15°C, respectivement à 18°C. À des températures qui dépassent 20°C la réaction prend fin en quelques minutes. Si on utilise comme solvant l'alcool éthylique l'addition a lieu encore plus rapidement.

Les produits synthétisés ont été étudiés aussi sous le rapport de leur action biologique. On a effectué des tests pour mettre en évidence l'action fongicide des substances (IV), (VI) et (VII) chez lesquelles on a poursuivi l'effet exercé sur la germination et la viabilité des conidies et des zoospores du champignon *plasmopora viticola*. En travaillant avec des concentrations de 0,1 ; 0,05 ; 0,025 ; 0,01 et 0,005% on a observé que les dithiocarbamates cités ci-dessus sont actifs même à la dilution maximum de 0,005%. Compte tenu que dans les traitements au zinèbe on utilise de concentrations de 0,4... 0,5%, on peut conclure que les substances recherchées se situent sous la limite des doses actives normales.

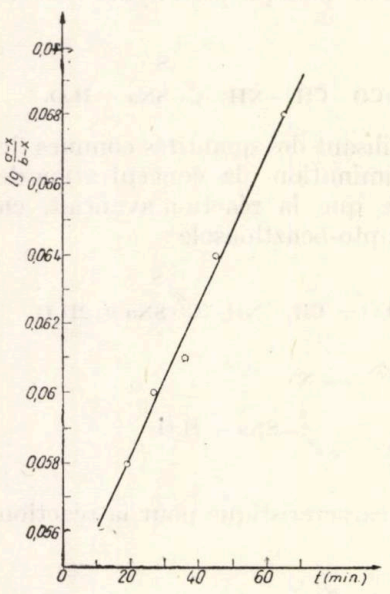


Fig. 1. — Vérification graphique de l'equation d'ordre II (alcool éthylique).

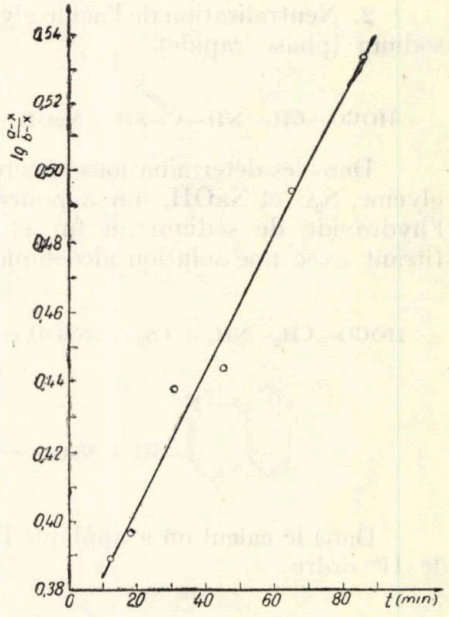


Fig. 2. — Vérification graphique de l'équation d'ordre II (eau).

3. Partie expérimentale

a) *Le sel de sodium de l'acide phénylalanyl-N-dithiocarboxylique* (III)

À 5 g de phénylalanine en suspension dans 85 ml alcool éthylique on ajoute 3 g d'hydroxyde de sodium dissout dans 6 ml d'eau. Dans la solution obtenue on introduit goutte à goutte, en agitant, 3 ml sulfure de carbone, dilué dans 15 ml d'alcool éthylique. On continue l'agitation à la temperature de la chambre durant 3 heures, quand le mélange de réaction acquiert la couleur jaune. Après un filtrage préalable on élimine l'alcool par un évaporateur rotatif à vide ; le résidu à aspect cristallin est dissout dans un peu d'alcool et le sel de sodium est précipité en ajoutant de l'acétone.

b) *Le sel de zinc de l'acide phénylalanyl-N-dithiocarboxylique* (IV)

On peut l'obtenir de deux manières :

a) La sel de sodium, séparé par précipitation à l'acétone est traité avec une quantité équivalente de sulfate de zinc. La précipité blanc, amorphe est filtré et lavé avec une grande quantité d'eau.

b) Le résidu obtenu après l'évaporation partielle à vide de l'alcool éthylique est dissout dans 100 ml d'eau et versé sur une solution de 8 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ et 100 ml eau. Le précipité blanc formé est lavé quelques fois avec de l'eau.

c) *Le sel de sodium de l'acide N-dithiocarboxy-ε-aminocapronique* (V)

On procède d'une manière analogue à celle utilisée pour la préparation du produit précédent. Le sel de sodium précipite quand la solution alcoolique est traitée à l'acétone.

Le produit (V) été préparé aussi en partant de la ε-caprolactame. On dissout 5 g ε-caprolactame dans 50 ml d'alcool et l'on traite avec 3,6 g de NaOH dissout dans 8 ml d'eau. On ajoute encore 50 ml d'alcool éthylique, on agite durant 10 min. et on verse goutte à goutte le sulfure de carbone (3,5 ml) dilué dans 10 ml d'alcool. La réaction dure 3 heures ; ensuite on procède tout comme pour le produit (III).

d) *Le sel de zinc de l'acide N-dithiocarboxy-ε-aminocapronique* (VI)

Le sel de sodium obtenu par l'évaporation à vide de la solution alcoolique est dilué avec 100 ml d'eau et ajouté à une solution obtenue en disolvant 13 g de sulfate de zinc dans 100 ml d'eau.

Le produit (VII) se prépare de la même manière que le produit (VI).

e) *Le sel de zinc de l'acide pipéridine-N-dithiocarboxylique*

Le sel de sodium de l'acide pipéridine-N-dithiocarboxylique dissout dans l'eau est traité avec une quantité équivalente de solution de sulfate de zinc. Le sel de zinc est purifié par recristallisation de l'alcool éthylique.

Reçue le 22 fevrier 1974

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique
et macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Gupta S. P., Garg D. M. L., J. Indian Chem. Soc., **42**, *6*, 412—414 (1965) ; Chem. Abstr., **63**, 11562 a (1965).
2. Hulanicki A., Shishkova L., Chem. Anal., **10**, *5*, 837—45 (1965) ; Chem. Abstr., **64**, 11848 (1966).
3. Haas W., Winterstein P., Mikrochim. Acta, 787—785 (1961).
4. Musil A., Irgolic K., Z. Anal. Chem. *20815*, 352—359 (1965).
5. * * * Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd., Japan 6 820 003, 28 Aug. 1968 ; Chem. Abstr., **70**, 88 357t (1969).

6. * * * Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd., Brit. 1 094 074, 6 Dec. 1967; Chem. Abstr., **68**, 33 181s (1968).
7. Budevski O., Ruseva E., Sotyrova T., Talanta, **15**, 7, 629—637 (1968); Chem. Abstr., **69**, 39 211 u (1968).
8. Будевски О., Русева Е., Изв. Инст. Общта Неорг. Ким., Былг. АН, **4**, 5—14 (1966); Chem. Abstr., **66**, 69417w (1967).
9. Zahrydnik R., Chem. Listy, **50**, 185—191 (1956); Chem. Abstr., **51**, 13755i (1957).
10. Zahradnik R., Kobrle V., Chem. Listy, **50**, 1649-1651 (1956); Chem. Abstr., **51**, 1638a (1957).

COMPUȘI DITIOCARBAMCII CU ACȚIUNE FUNGICIDĂ

(Rezumat)

Prin reacția de condensare a unor amine ciclice saturate și a unor aminoacizi cu CS_2 în mediu alcalin s-au preparat o serie de ditiocarbamați de sodiu, care la tratare cu $ZnSO_4$ au fost transformați în săruri de zinc. Aspecte privind structura compușilor sintetizați au fost discutate pe baza spectrelor IR. Măsurătorile cinetice au stabilit că adiția glicinei la sulfura de carbon decurge după un mecanism bimolecular. Produșii obținuți au fost cercetați și sub raportul efectului biologic pe care-l determină în dezvoltarea unor fungii.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

D. C. 678.763

STUDIES ON POLYVINYL CHLORIDE COMPATIBILITY WITH OTHER POLYMERS.

VI. POLYVINYL CHLORIDE BLENDS WITH CIS-1,4-POLYISOPRENE

BY

DOREL FELDMAN and M. RUSU

1. Introduction

In a previous paper [1] we studied viscometrically Polyvinyl Chloride (PVC) compatibility with cis-1,4-Polyisoprene (PI) and other polymers.

The present work lands continuatively the problem of PVC compatibility with PI using other methods, namely the dielectric and physico-mechanical properties and also the thermal analysis.

Characteristics of the polymers used in this study :

a) PVC made in Romania, dry blend type ; $K = 67$, $[\eta] = 0{,}91$ (in cyclohexanone at 20°C) ;

b) cis-1,4-polyisoprene made by Shell, in England ; Cariflex 1 500 type ; $[\eta] = 0{,}615$ (in cyclohexanone at 20°C).

With a view to obtain samples for determining the dielectric and physico-mechanical properties, polymers were mixed on the labor roll during 10 min at 165°C, and blends so obtained were transformed in plates of 1 mm thickness by pressing the blends (3 min at 160°C and 100 Kgf/cm^2).

The dielectric properties were determined for frequencies comprised between 50 and 1.2×10^7 cps in the range of temperatures from −55° to 110°C ; one did follow the variation of the dielectric constant (ε') of the tangent of the angle of dielectric losses ($\tan \delta$) and of the coefficient of dielectric losses ($\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta$) depending on the blend composition, temperature and frequency.

The physico-mechanical properties were determined by standardized methods and the thermograms were recorded with P a u l i k-P a u l i k-E r d e y, MOM Budapest, type derivatograph with 7,5°C/min heating rate, in air.

2. Results and Discussions

2.1. Dielectric Properties

In Fig. 1 are presented the diagrams representing the variation of the tangent of the angle of dielectric losses as a function of temperature, for PVC, PI and their blends in various ratios.

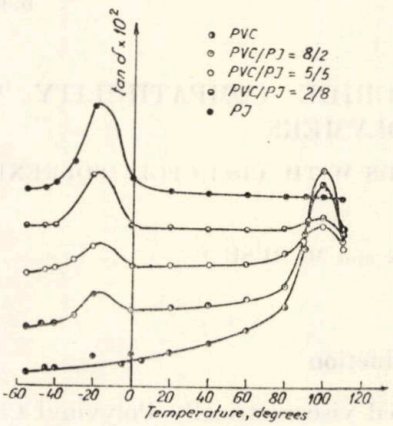


Fig. 1.—The variation of tan δ as a function of the temperature for PVC, PI and their blends in various ratios (10^6 cps).

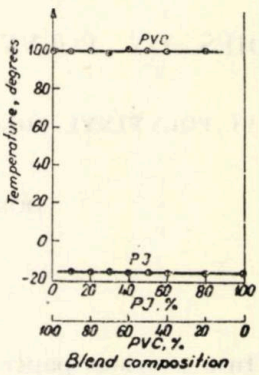


Fig. 2. — The variation of the temperature which corresponds to the absorption maxima as a function of blends composition.

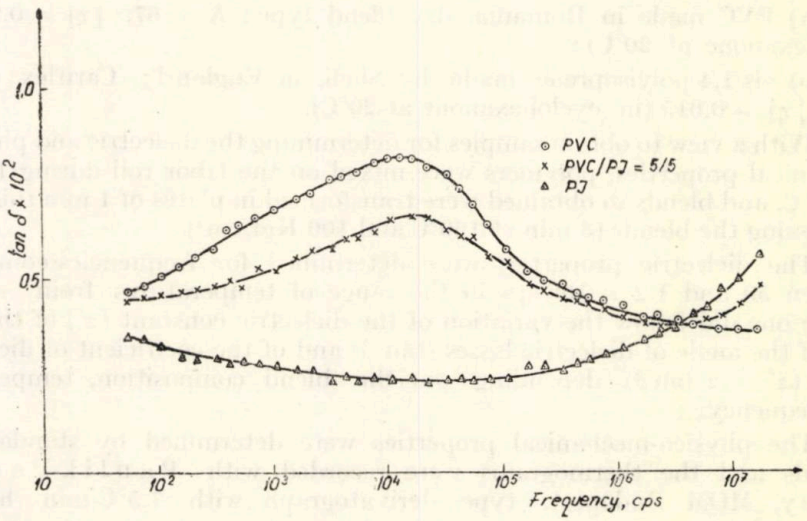


Fig. 3. — The variation of tan δ as a function of frequency ; blending ratio 1:1.

Analysing these diagrams one observs that as for pure polymers they have a single absorption maximum (at $-15°C$ for PI and at 98°...100°C for PVC), while the curves characteristic for the blend have two maxima. Their positions correspond to those observed in the case of pure polymers and are not depending on their blending ratio (Fig. 2).

The unchanged position of the absorption maxima shows that the motion of some segments of the chains of the two polymers is not influenced by mixing, that the distribution of phases is macroheterogeneous and in consequence these two polymers are incompatible [2].

A supplementary proof of the incompatibility of PVC with PI results from the diagrams which reflect the variation of tan δ as a function of the frequency (Fig. 3).

One observs that the diagram of the blend which contains equal parts of PVC and PI has a single absorbtion maximum which appears at the same frequency ($1{,}1 \times 10^4$ cps) as in the case of pure PVC (PI has no absorption maximum in the range $50...1.2 \times 10^7$ cps). The absence of a shifting of the observed absorption maximum on curve tan δ — frequency shows that between the chains of the polymers is no interaction and therefore they are incompatible.

2.2. Physico-Mechanical Properties

The physico-mechanical properties of PVC and PI blends show that these systems are macroheterogeneous.

The introduction of PI in the unplasticized blends of PVC determines an unexpected decrease of their tensile strength ; in the case of equal amount of plastic and rubber the tensile strength of the blends is very small (fig. 4).

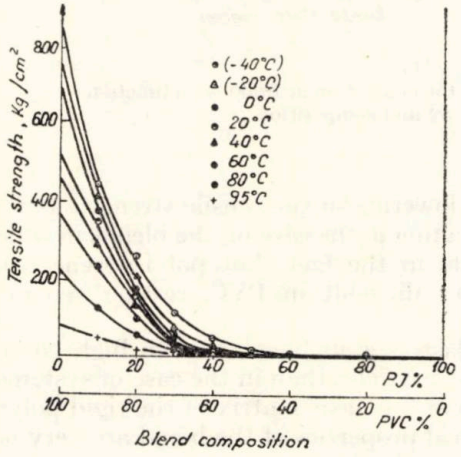


Fig. 4.— The variation of the tensile strength of PVC—PI blends as a function of polymers ratio at various temperatures.

The heterogeneous character of these blends is confirmed also by diagrams representing the variation of the elongation at breaking depending on the temperature and the composition of the system (Fig. 5).

One establishes that this characteristic varies very ununiform and the inflexion points which appear on the elongation — composition curves at low temperatures, can not be due to the homogeneity of the blend.

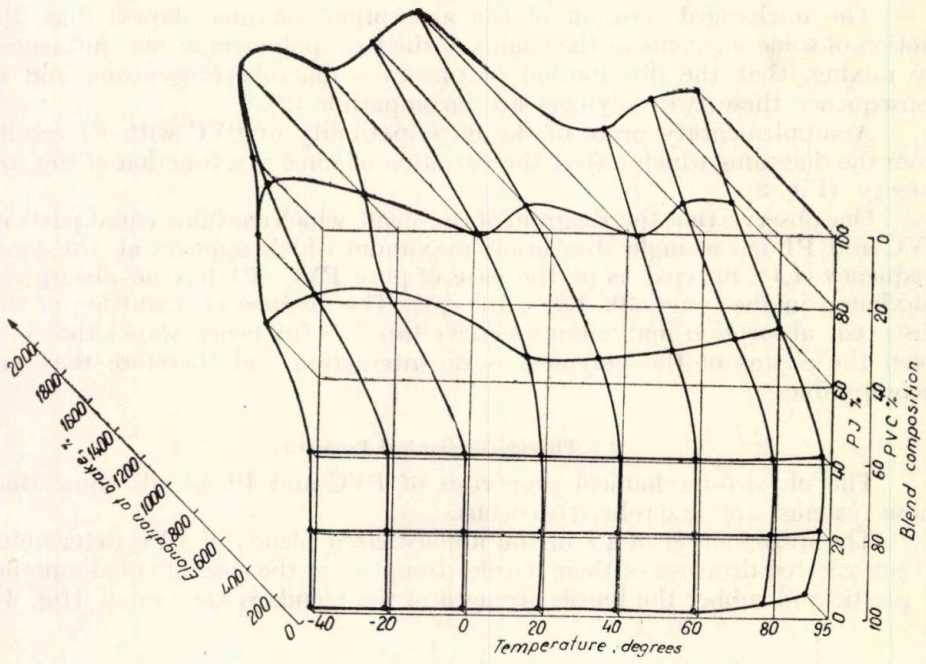


Fig. 5. — The variation of the elongation at brakings a function of temperature and composition.

The explanation of the rapid lowering of the tensile strength and of the small value of the elongation at breaking in the case of the blends in which the elastomer is predominant, consists in the fact that polyisoprene being a nonpolar polymer is dispersed very difficult in PVC, resting generally as macroparticles.

At a small amount of the elastomer in blend, due to high content of PVC, the former disperses in smaller particles than in the case of systems with larger amount of PI. In this situation the basic matrix of the rigid polymer is preserved and the physico-mechanical properties of the blend are very near to those of PVC.

Increasing the amount of elastomer in the system, increases the size of the particles, the basic matrix of PVC is destroyed and the tensile strength

decreases very much. At an amount of elastomer larger than 50% due to the absence of adezivity between the particles of the polymers, the value of the tensile strength becomes unimportant.

The hypothesis regarding the macroheterogeneous structure of the PVC – PI blends is confirmed also by their impact behaviour (Fig. 6).

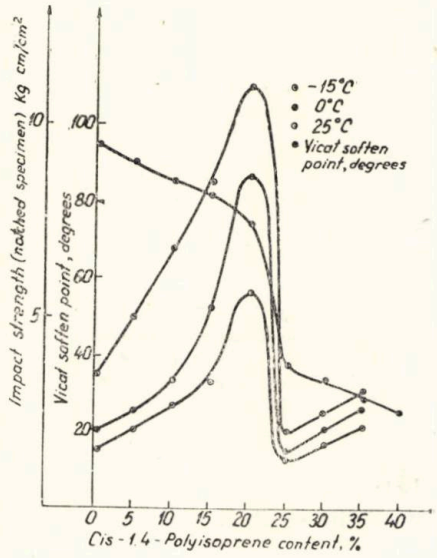


Fig. 6. — The variation of the impact and the V i c a t softening point of PVC—PI blends as a function of the elastomer amount in the system.

One observs that indifferently of the temperature, this characteristics has a maximum for an amount of 20% elastomer ; after, it decreases suddenly.

This decrease of the impact simultaneously with the increase of the amount of PI corresponds to the destruction of PVC matrix.

V i c a t softening point shows a sudden decrease (at 45°C) in the same range of composition in which the impact has a maximum.

2.3. Thermoanalysis

The absence of the interactions between the chains of PVC and PI is confirmed also by the variation of the total apparent activation energy for the first degradation process as a function of the blend composition [3], [4] (Fig. 7).

Analysing the results presented in Fig. 7 one can establish that the experimental values of the activation energy are near those calculated ; this means that the thermal degradation of each component of the system is not influenced by the presence of the other polymer.

3. Conclusions

The experimental data regarding the dielectric physico-mechanical properties and the thermogravimetric analysis show that PVC is incompatible with PI.

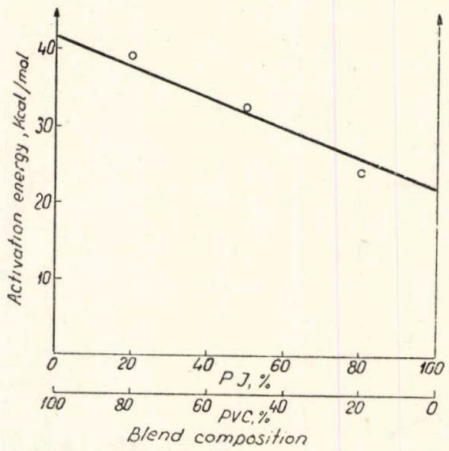


Fig. 7. — The variation of the total apparent activation energy for the first degradation process as a function of blend composition.

It was found a good agreement between the results of the method used in determination of the compatibility of the studied system.

Received, March 29, 1974

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Organic and Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Feldman D., Rusu M., Eur. Polym. J., 7, 215 (1971).
2. Rusu M., Feldman D., Mater. Plast., 9, 175 (1972).
3. Vasile C., Schneider I. A., Asandei N., Revue roum. Chem., 11, 1247 (1966).
4. Vasile C., Schneider I. A., Asandei N., Roum. Pat., 49, 756.

STUDII ASUPRA COMPATIBILITĂȚII POLICLORURII DE VINIL CU ALȚI POLIMERI

VI. Amestecuri pe bază de policlorură de vinil și poli-1,4-cis-izopren

(Rezumat)

Utilizînd proprietățile dielectrice, indicii fizico-mecanici și analiza termogravimetrică, s-a studiat compatibilitatea policlorurii de vinil cu poli-1,4-cis-izoprenul.

Datele experimentale obținute dovedesc că policlorura de vinil este incompatibilă cu poli-1 4-cis-izoprenul.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secția II
CHIMIE

C. Z. 667.212: 661.868.3

STUDII SPECTROFOTOMETRICE ALE REACȚIILOR DE CULOARE DINTRE COLORANȚI BAZICI ȘI TALIU

Nota II

REACȚIA DINTRE IONUL Tl (III) ȘI VERDE NAFTALINĂ

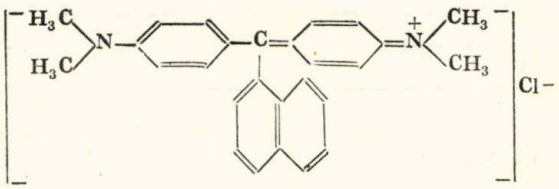
DE

CECILIA CONSTANTINESCU

1. Introducere

Este cunoscută în chimia analitică reacția de obținere a compușilor de cuplare dintre ionii unor metale și coloranți bazici, cît și stabilizarea lor prin extracție în solvenți organici. Studiul acestor reacții prezintă o mare importanță teoretică și practică în stabilirea de condiții pentru microdeterminări ale elementelor din îngrășăminte, ape reziduale, țițeiuri, medicamente sau pentru găsirea de reactivi și condiții favorabile de extracție și recuperare ale elementelor rare din minereuri sărace sau deșeuri. Prin studii teoretice valoroase [1], [2] și tratarea critică a literaturii acestui domeniu [3] s-au stabilit criterii de alegere a reactivilor și sistematicii cercetărilor.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele unei noi reacții dintre ionul Tl (III) în mediu de HBr și colorantul din clasa trifenilmetanului, verde naftalină, a cărui structură este :



M = 415,46

Acest colorant, sintetizat împreună cu alți doi și anume verdele tetralină [4] și verdele furfurol [5], au fost folosiți în determinarea Tl (III) pentru prima dată. În studiul efectuat s-au cercetat comportările analitice spectrofotometrice ale reacției dintre cationul colorantului verde naftalină cu anionul complex $[TlBr_4]^-$. Combinația rezultată, tetrabrom talat de verde naftalină, este insolubilă în mediu apos și se extrage în solvenți nemiscibili cu apa pe care îi colorează în verde.

2. Partea experimentală

2.1. Reactivi și aparatură

S-a preparat o soluție de $Tl(NO_3)_3$ de concentrație 1.10^{-3} M și o soluție apoasă de verde naftalină 0,2%. De asemenea s-a folosit HBr 64% și un amestec de benzen și metiletilcetonă în proporție de 2 : 1.

Ca ustensile și aparate s-au folosit pîlniuțe de separare de 50 cm^3, balonașe cotate, cuve de 1 cm grosime, spectrofotometre Jobin-Yvon și FEK-M.

2.2. Modul de lucru

În pîlniuțe de separare se introduc probe în general de 2γ Tl(III), apă distilată, acid bromhidric 64% și soluție apoasă de colorant astfel încît să se stabilească un volum de 10 cm^3 fază apoasă. Probele se agită timp de 2 min cu 10 cm^3 amestec 2 : 1 benzenmetiletilcetonă. În mod analog se pregătește proba martor cu deosebirea că în locul soluției de Tl(III) se pipetează apă distilată. Faza organică după separarea fazelor se fotometrează în raport cu proba martor.

2.3. Studierea condițiilor optime de reacție

a) *Alegerea solventului.* Din tabelul 1 se observă că extractibilitatea maximă se obține atunci cînd se folosește un amestec de benzen-metiletilcetonă în proporție de 2 : 1.

În toate determinările raportul dintre volumul apos (10 cm^3) și volumul organic (10 cm^3) a fost păstrat constant.

Tabelul 1

Extractibilitățile pentru diferiți solvenți

Nr. crt.	Solvent	$A_{630}^{1\ cm}$
1	Benzen	0,485
2	Benzen + metiletilcetonă 2 : 1	0,560
3	Benzen + alcool	0,138
4	Toluen	0,480
5	Cloroform	0,041
6	Ciclohexanol	0,07

b) *Spectrele electronice de absorbție.* Au fost obținute cu ajutorul aparatului Jobin-Yvon. Din fig. 1 se observă că reactivul verde naftalină în soluție apoasă (formă ionică), față de solventul pur, prezintă maximul

de absorbţie la $\lambda = 620$ nm (curba *1*), iar pentru combinaţia complexă în soluţie organică (forma moleculară) faţă de solventul pur prezintă maximul la $\lambda = 630$ nm (curba *2*). Din fig. 1 se constată că maximul spectrelor de absorbţie a combinaţiei complexe este deplasat batocrom faţă de spectrul molecular al colorantului, deplasare care se atribuie formării unor complecşi cu transfer de sarcină de tipul σ-π ; deplasarea este cu atît mai mare cu cît greutatea moleculară a complexului este mai ridicată.

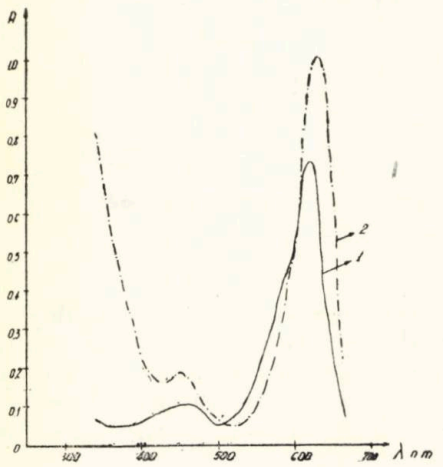


Fig. 1. — Spectre de absorbţie : *1* — reactiv — solvent, *2* — complex — solvent.

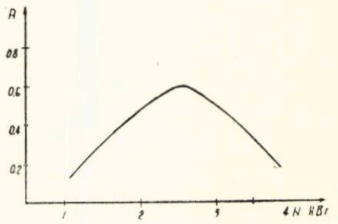


Fig. 2. — Dependenţa absorbanţei de concentraţia HBr.

c) *Aciditatea soluţiei apoase* influenţează asupra formării şi extractibilităţii combinaţiei complexe tetrabrom talat de verde naftalină. S-a variat aciditatea soluţiei apoase de la 1,4 N la 3,4 N HBr şi s-a găsit că aciditatea optimă pentru reacţie este de 2,8 N HBr (fig. 2). Folosind o soluţie de HCl s-a constatat că reacţia nu are loc.

d) *Concentraţia colorantului verde naftalină.* Pentru a stabili concentraţia optimă la care are loc extracţia combinaţiei complexe s-au folosit condiţiile stabilite variindu-se numai concentraţia colorantului. Din examinarea fig. 3 se observă că reacţia decurge în condiţii optime dacă se realizează o concentraţie a colorantului de 1,5 cm^3 verde naftalină 0,2%. La valori ale concentraţiei depăşind această valoare extincţia rămîne constantă.

Colorantul verde naftalină este solubil în apă şi stabil la hidroliză, lumină, agenţi atmosferici (O_2, CO_2, oxidare).

Cromatograma pe hîrtie indică o singură pată ($R_f = 0{,}85$). S-a folosit drept eluent alcoolul metilic. Cromatograma este necesară pentru a verifica

dacă mai sînt prezenți și alți coloranți în amestec. Soluțiile organice de verde naftalină colorate în verde respectă legea Bouguer-Lambert-Beer după cum rezultă din fig. 4.

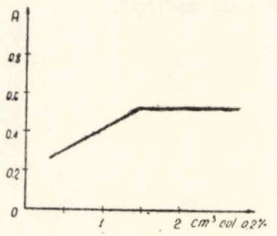


Fig. 3. — Dependența absorbanței de concentrația colorantului verde naftalin.

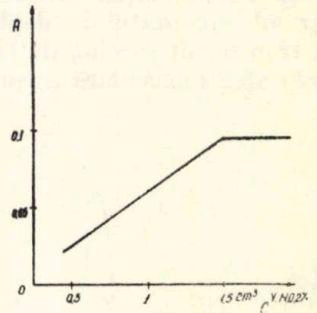


Fig. 4. — Curba de culoare.

Colorantul verde naftalină a fost folosit pentru prima dată la determinarea microcantităților de Ga(III) [6] din bauxite și a condus la rezultate bune pledînd pentru introducerea acestuia în chimia analitică. În vederea efectuării determinărilor reactivul a fost în prealabil purificat prin recristalizări repetate. Puritatea a fost determinată prin metoda precipitării cu o soluție 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ [7].

Succesiunea adăugării reactivilor a fost stabilită și verificată prin încercări. Ea este păstrată în toate determinările în ordinea : metal + apă bidistilată + HBr 2,8 N + colorant + solvent. Coloratia compusului este stabilă timp de 20 ore după care descrește puțin în decurs de 24 de ore. De aici se observă că stabilitatea compusului este mare pentru determinări analitice.

2.4. Graficul de etalonare

Variația absorbției în funcție de conținutul de Tl(III) (fig. 5) arată că legea Bouguer-Lambert-Beer este respectată în intervalul 0,2 γ...1,8 γ Tl(III)/cm³.

Sensibilitatea reacției este exprimată prin coeficientul molar de extincție care are valoarea $\varepsilon = 81\,400$.

2.5. Raportul de combinare

Respectînd condițiile reacției pentru determinarea raportului dintre anionul $[TlBr_4]^-$ și cationul verde naftalină s-au preparat două perechi de soluții izomolare folosind metoda variațiilor continue [8] și s-au trasat curbele din fig. 6.

Se subliniază faptul că la efectuarea acestor determinări colorantul trebuie adăugat ultimul iar agitarea este necesar să se facă imediat. În caz contrar o parte din colorant se descompune pe seama aciditătii soluției. Din fig. 6 se observă că raportul de combinare $TlBr_4$: verdenaftalină este de 1 : 1. Notînd colorantul organic bazic prin B^+X^-, mecanismul reacției este următorul.

$$B^+ X^- + HTlBr_2 = B^+ [TlBr_4]^- + HX.$$

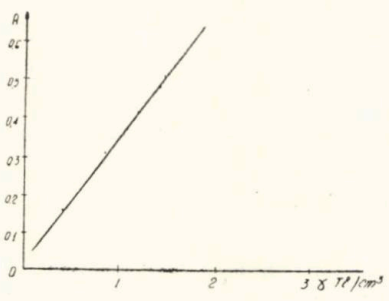


Fig. 5. — Curba de etalonare.

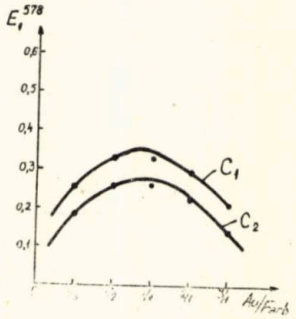


Fig. 6. — Raportul de combinare al soluțiilor izomolare: $C_1 - 10^{-4}$ M, $C_2 - 4.20^{-4}$ M.

2.6. Aproximarea constantei de instabilitate

Ținînd seama de condițiile optime în care decurge reacția pentru aproximarea acestei constante s-au preparat două perechi de soluții neizomolare ($I - 10^{-4}$ M Tl...10^{-3} col. și $II - 10^{-4}$ MTl....4.10^{-4} M col.) folosind metoda J o b aplicată la sistemele bifazice [9] în cazul complecșilor cu raportul molar de 1 : 1. Datele experimentale au fost necesare la construirea curbelor din fig. 7 de unde s-a determinat pe x cu ajutorul căruia s-a putut calcula valoarea constantei de instabilitate K_t :

$$K_t = \frac{G[(1+p)\,x - 1]^2}{(p-1)(1-2x)}, \quad p = \frac{G' \text{(conc. mol. colorant)}}{G\text{(conc. mol. metal.)}}$$

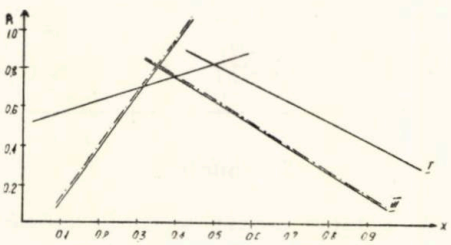


Fig. 7. — Determinarea constantei de instabilitate; $I - x = 0{,}39$, $II - x = 0{,}35$.

În tabelul 2 se prezintă datele de calcul și valorile constantei K_i.

Tabelul 2

Aproximarea constantei de instabilitate

Nr. crt.	Concentrația molară		$P = \frac{G'}{G}$	x_{max}	K
	Tl (III)	verde naftalină			
1	10^{-4} M	$4 \cdot 10^{-4}$ M	4	0,35	$6,25 \cdot 10^{-5}$
2	10^{-4} M	10^{-3} M	10	0,49	$1,07 \cdot 10^{-6}$
	Valoa ea medie $K = 8,47 \cdot 10^{-5}$				

2. 7. Interferența ionilor străini

În condițiile optime de reacție, menținînd constantă concentrația Tl(III) și adăugînd cantități variabile din ionii altor metale s-au determinat extincțiile lor față de proba martor (în absența metalului). În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele obținute, care pun în evidență o interferență mai pronunțată la ionii Fe(III) și Au(III) : In(III), Sb(III).

Tabelul 3

Interferența ionilor străini

Nr. crt.	TI (III) introdus μg	Ionii străini adăugați		$A_{630}^{1\ cm}$
		Ionul	μg	
1	20,4	—		0,557
2	20,4	Ga (III)	7,0	0,553
3	20,4	In (III)	11,5	0,883
4	20,4	Fe (III)	5,6	0,963
5	20,4	Sb (III)	12,2	0,863
6	20,4	Au (III)		0,943
7	20,4	Ge (IV)	7,3	0,770

3. Concluzii

În concluzie reacția dintre Tl(III) și verde naftalină îndeplinește toate condițiile pentru a fi propusă ca metodă spectrofotometrică de analiză.

Primită la 24 mai 1972

Institutul de petrol, gaze și geologie, București

BIBLIOGRAFIE

1. Anishi M., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, **13**, 159—164 (1955).
2. Culkin E., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, **24**, 413—414 (1961).
3. Babko A. K., *Analiza fizikochemiczna zwiazkow komplexowich w roztworach P. W. N.* Warszawa, 1959.
4. Constantinescu C., An. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi (sub tipar).
5. Constantinescu C., Comunicare prezentată la ses. şt., Inst. polit. Galaţi, mai 1972.
6. Costinescu P., Rev. de Chimie anal., 1971 (sub tipar).
7. Ластовский Л. П., Вайнштейн Ж. И., *Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей.* Госхимиздат, М., 1958, гл. **XIII**.
8. Job P., Justing Liebigs Annal. Chem., **10**, *9*, 113 (1928).
9. Irving H., Pierce, J. Chem. Soc., 2565 (1969).

ÉTUDES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES DES RÉACTIONS DE COULEUR ENTRE LES COLORANTS BASIQUES ET LE THALIUM (II)

(Résumé)

On aboutit à la conclusion que la réaction entre Tl (III) et vert-naphtaline satisfait à toutes les conditions pour être proposée comme méthode spectrophotométrique d'analyse.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), fasc. 1—2, 1974
Secţia II
CHIMIE

D. K. 667.212; 535.248

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER FARBREAKTION ZWISCHEN $AuCl_4^-$ UND MAXILONBLAU *GRL*

VON

GH. C. CONSTANTINESCU und CECILIA CONSTANTINESCU

1. Vorwort

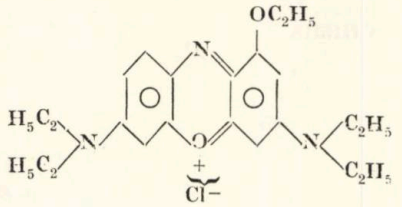
In einigen vorherigen Arbeiten wurden die Reaktionen zwischen Hallogenometallverbindungen und basischen Farbstoffen studiert [1]...[3]. Der Mechanismus ähnlicher Reaktionen wurde von O n i s h i [4] untersucht und besteht in der Bildung in wässriegen Lösungen der komplexen-hallogeno-metallischen Säuren HMX_4, H_2MX_5, die durch die Bindung des komplexen Anions MX_{n-3}^{n-} am Farbstoffskation gefolgt wird. Die in organischen Lösungsmitteln extrahierbare Verbindung von Typus der ionischen Assoziation wird dann specktrophotometrisch untersucht.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, wurden unter Anwendung von Spekol (Zeiss) bzw. Eppendorf (Hamburg) Spektrophotometer gewonnen. wobei die Küwetten von 1 cm schichtdichte verwendet wurden.

2. Versucshsteil

2.1. Lösungen und Reagenzien

Es wurden 1.10^{-3} M Wasserlösung von $HAuCl_4$ und 1.10^{-3} M bzw. 2.10^{-3} M von Maxilonblau *GRL* vorbereitet. Die in der Arbeit benutzten Lösungen wurden durch angemessene Verdünnung mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Der Farbstoff Maxilonblau *GRL* wurde durch wiederholte Umkristalisierung gereignit, wonach die Reinheit durch die Kaliumdichromatmethode [5] bestimmt und 92,83%-en festgestellt wurde. Es ist weiterhin 6N HCl - Lösung und Benzol oder Gemische von Benzol mit Äther, Älkoholen oder Ketonen als Lösungsmittel verwendet.



Maxilonblau *GRL*

2.2. Extraktion des Komplexes

Die 1.10^{-3} M und 1.10^{-4} M Lösungen von HAuCl in Volumen von 0,5...5 cm³ werden in eine Scheidetrichter oder Meßkolben mit 0,5 cm³ 6N HCl geführt. Man füllt bidestilliertes Wasser bis zum Volumen von 10 cm³, fügt 10 cm³ organischen Lösungsmittel hinzu und schüttelt 2 Minuten lang am Schüttelapparat. In ähnlicher Weise wird auch die Blindprobe vorbereitet. Man mißt die Extinktionen der gefärbten organischen Phase bei verschiedenen Wellenlängen in 1 cm schichtdicken Küvetten.

2.3. Die Synthese des Komplexes

Um das Kombinationsverhältnis im festen Zustand des goldschen Komplexanions mit dem untersuchten Reagenz festzulegen, wurde 0,2 g Maxilonblau *GRL* in 25 cm³ bidestilliertem Wasser gelöst und mit 0,2 g in 1 cm³ Wasser gelöstem $HAuCl_4$ gemischt. Es erscheint ein blauer Niederschlag, der unter Vakuum abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung ist bezüglich des Gehaltes an Gold mit der Methode von O n i s h i [6] verglichen und an Stickstoff bzw. Chlor analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 eingetragen, woraus hervorgeht, daß das Kombinationsverhältnis Metall: Farbstoff 1 : 1 ist.

Tabelle 1

Die Analyse des Komplexes

Verbindung	Gold		Stickstoff		Chlor	
	berechnet %	gefunden %	berechnet %	gefunden %	berechnet %	gefunden %
$R^+ CuCl_4^-$ M = 649	30,37	30,21	6,62	6,59	22,19	22,04

3. Ergebnisse und Diskussionen

Um den geeignetesten Lösungsmittel festzustellen, wurden Benzol und Gemische von Benzol mit Ketonen, Alkoholen und Äther erprobt. Wie es zu erwarten war [7], die Gemische von Benzol mit Ketonen brachten die

etwas grössere Extinktionen als Benzol alein (Tabelle 2) aber ein Teil des freien Farbstoffes wurde mitextrahiert. Um diese Erscheinung zu beseitigen wurde nur mit Benzol alein als Lösungsmittel gearbeitet. Die Blindproben waren in diesem Fall fast farblos.

Tabelle 2

Die Wahl der Lösungsmittel

	Lösungsmittel	E_1^{578}
1	Benzol	0,58
2	Benzol-Äther	0,21
3	Benzol-Äthanol 2:1	0,98
4	Benzol-Methanol 2:1	0,27
5	Benzol-Cyklohexanol 2:1	0,62
6	Benzol-Aceton 3:1	0,55
7	Benzol-Cyklohexanon 3:1	0,64
8	Benzol-Methyläthylceton 4:1	0,83

3.1. Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich

Bei Bestimmung der elektronischen Absorptionsspektren des wässriegen Lösungen von Maxilonblau *GRL* wird festgestellt, daß das ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 600$ nm hat. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß das Maximum des ausgeprägter aber nicht Au(III)-Komplexes bathochrom verschoben ist im Verhältnis zu dem Farbstoffsspektrum.

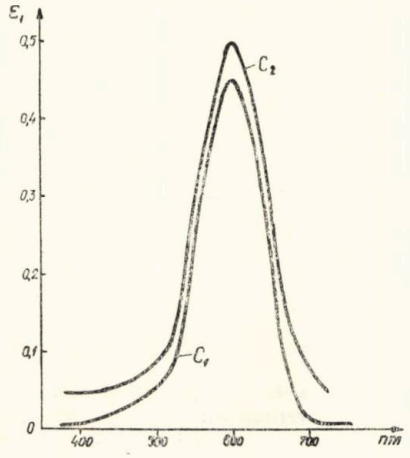


Abb. 1. — Die Abhängigheit der Extinktion von der Wellenlänge: C_1—Reagenz/Lösungsmittel, C_2—Komplexverbindung/Lösungsmittel.

3.2. Die Acidität der Lösung

Die Reaktion zwischen $AuCl_4^-$ und Maxilonblau *GRL* läuft im Medium von Salzsäure ab. Die maximale Absorbanz erhält man zwischen 0,3... 0,8 N HCl. Die Versuchsergebnisse werden in der Abb. 2 vorgeführt.

3.3. Die Reagenzkonzentration

Bei Veränderung der Farbstoffsmenge von 1 cm³ bis 8 cm³ wurde eine Erhöhung der Extinktion bis zu einer bestimmter Konzentration, wonach sie konstant bleibt (Abb. 3).

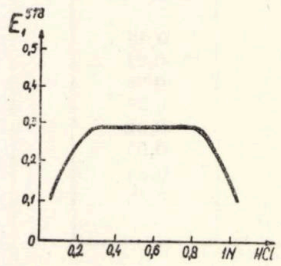


Abb. 2. — Die Acidität der Lösung.

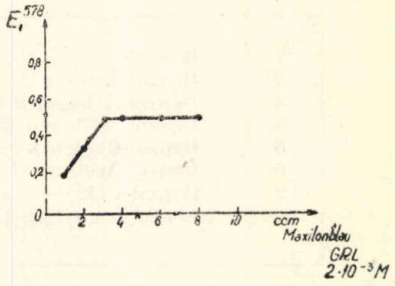


Abb. 3. — Die Reagenzkonzentration.

3.4. Die Eichkurve

Das Studium der Absorptionsvariation in Abhängigkeit von der Goldkonzentration hat gezeigt, daß das L a m b e r t — B e e rsche Gesetz zwischen den Grenzen 0,56...3,94 μg Metall/cm³ Extrakt als wahr erwiesen ist, mit einem molaren Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 96\,250$. Die Beständigkeit der komplexen Verbindung bertägt über 48 Stunden.

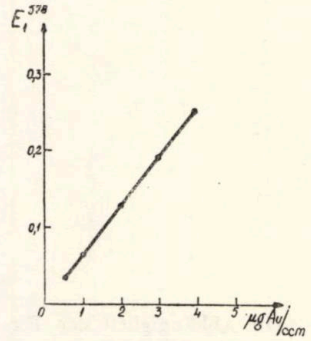


Abb. 4. — Die Eichkurve.

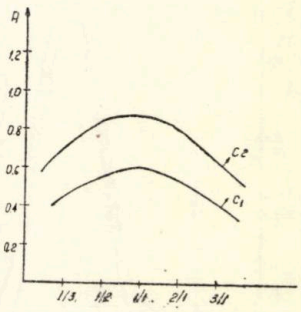


Abb. 5. — Das Kombinationsverhältnis: $C_1 = 2.10^{-3}$ M, $C_2 = 1.10^{-3}$ M.

3.5. Das Studium der Zusammensetzung gebildeter Komplexverbindung

Für die Bestimmung des Kombinationsverhältnisses Metall : Farbstoff in der organischen Lösung wurde die Methode J o b [8] unter Benutzung von zwei Paare von Isomolarlösungen angewendet und die Ergebnisse in der Abb. 5 wiedergegeben.

Die angewandte Methode führte zu einen Kombinationsverhältnis Metall : Farbstoff 1 : 1, welche durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt wurde.

3.6. Die Bildungskonstante der Komplexverbindung

Es wurde aus Versuchsergebnissen errechnet [9], [10] und als $3{,}48.10^4$ gefunden. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß durch Fällung sich Komplexe von Typus $R^+AuCl_4^-$ bildeten :

$$R^+Cl^+ + H^+AuCl_4^- \rightleftarrows R^+AuCl_4^- + HCl.$$

3.7. Der Einfluß fremder Ionen

Die Interferenz jener Ionen geprüfft, wude die gewöhnlich gleiche Komplexe wie Gold (III) bilden. Die Reaktion ist von Herabsetzung der Absorption in folgender Reihe gestört :

$$Tl(III) > In(III) > Ga(III) > Sb\ (III) > Fe(III) > Ge(IV).$$

Eingegangen am 27. Oktober 1973

Technische Hochschule „Gh. Gheorghiu Dej" und Institut für Pätroleum, Gas und Geologie, Bukarest

LITERATURVERZEICHNIS

1. Constantinescu Gh. C., Rev. de Chim. Anal., II, 206 (1972).
2. Constantinescu C., Rev. de Chim., **238**, *8*, 495 (1972).
3. Constantinescu Gh. C., Bul. Inst. polit., Iaşi, XVIII (XXII), *1 – 2*, s. II, 121 (1972).
4. Onishi H., Sandel B., Anal. Chim. Acta, 24, *413* (1961).
5. Ластовский Л. П., Вайнштейн Ж. И., *Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей*. Госхимиздат, М., 1959, гл. **XIII**.
6. Onishi H., Microchim. Acta, **965**, (1959).
7. Kozlicka M., Chemia Analityczna, **1**, 65 (1970).
8. Job P., Ann. Chim. (France), **9**, 113, (1928).
9. Harvey A., Manning L. D., J. Am. Chem, Soc., **72** 4488 (1950).
10. Majundar A. K., Savariar P., Analit. Chim. Acta, **21**, 47 (1959).

CERCETAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A REACȚIEI DINTRE $AuCl_4^-$ ȘI MAXILONBLAU *GRL*

(Rezumat)

Se studiază condițiile optime de reacție între ionul complex $[AuCl_4^-]$ și colorantul bazic Maxilonblau *GRL*. În prezența acidului clorhidric 6 N, reactanții formează combinații complexe de tipul asociațiilor ionice, insolubile în apă, solubile în benzen. Extractele organice, colorate în albastru, au fost studiate spectrofotometric, stabilindu-se un raport molar de combinare $AuCl_4^-$: Maxilonblau *GRL* egal cu 1:1. Combinația precipitată a fost supusă unei analize elementare, rezultatele concordînd cu cele determinate prin calcul. Reacția este sensibilă și reproductibilă și respectă legea L a m b e r t-B e e r la concentrații de 0,56...3,94 μg metal/cm³ extract. Poate fi recomandată ca metodă de analiză pentru Au(III).

1913 JAN 31

40822

1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1974

ORSZÁGOS MÚSZAKI KÖNYVTÁRES KÖZPONT * DOKUMENTÁCIÓS 1883

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XX (XXIV)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE

1974

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Conf. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3—4 1974

Secţia II

CHIMIE

SUMAR

Pag.

MARIA APOSTOLESCU, Compuşi noi cu seleniu în moleculă (II) (rom., rez. engl.) 7

GH. IONESCU şi AL. DUCA, Contribuţii la studiul reacţiei alizarin red $S-H_2O_2-Co^{2+}$ (I) (engl., rez. rom.) 15

RADU TUDOSE şi GH. CRISTIAN, Cinetica uscării materialelor umede (I) (franc., rez. rom.) 25

ŞT. IVĂŞCANU, I. GRIGORIU şi FLORIN BANDRABUR, Studiul cineticii procesului de eroziune în sistemul OL 32 — acid azotic diluat (germ., rez. rom.) 49

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, I. BALASANIAN şi B. ANTONIUC, Contribuţii la modelarea procesului de oxidare a oxidului de azot (rom., rez. engl.) 55

A. D. STEFANOVA, F. I. IOTOV şi D. I. DIMITROV, (R. P. Bulgaria), Studiul oxidării tetrametilbenzenului 1,2,4,5 în mediu de acid acetic (engl., rez. rom.) 63

MARIA DUMITRIU şi MARCEL POPA, Contribuţii la sinteza şi policondensarea 4-nitro-2-acetil-benziamidazolului (engl., rez. rom.) 69

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XX (XXIV), Fasc. 3—4 1974

Section II

CHEMISTRY

CONTENTS

Pp.

MARIA APOSTOLESCU, New Compounds with Selen in Molecule (II) (Romanian, English summary) 7

GH. IONESCU and AL. DUCA, Contribution to the Study of the Reaction Alizarin Red *S*—Hydrogen Peroxide—Co^{2+} (I) (English, Romanian summary) 15

RADU TUDOSE et GH. CRISTIAN, Cinétique du séchage des matériaux humides (I) (French, Romanian summary) 25

ȘT. IVĂȘCANU, I. GRIGORIU und FLORIN BANDRABUR, Die Kynetik des Korrosionsprozesses in Falle des Systems Stahl und verdünnte Salpetersäurelösung (German, Romanian summary) 49

C. CALISTRU, I. SIMIONESCU, I. BALASANIAN and B. ANTONIUC, Contributions to the Modelling of the Nitrogen Monoxide Oxidation (Romanian, English summary) 55

A. D. STEFANOVA, PH. I. IOTOV and D. I. DIMITROV (Bulgaria), Investigation of the Oxidation of 1,2,4,5-Tetramethylbenzene in Acetic Acid Medium (English, Romanian summary) 63

MARIA DUMITRIU and MARCEL POPA, Contribution to the Synthesis and Polycondensation of 4-Nitro-2-Acetyl-Benzimidazole (English, Romanian summary) 69

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XX (XXIV), Вып. 3–4 1974

Секция II

ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МАРИЯ АПОСТОЛЕСКУ, Новый соединении с селены в молекуле (II) (рум., рез. англ.) 7

Г. ИОНЕСКУ и АЛ. ДУКА, Вклады к изуцению реакции ализарин ред $S-H_2O_2-Co^{2+}$ (I) (англ., рез. рум.) 15

РАДУ ТУДОСЕ и Г. КРИСТЯН, Кинетика сушки влажных материалов (I) (франц., рез. рум.) 25

ШТ. ИВЭШКАНУ, И. ГРИГОРИУ и ФЛОРИН БАНДРАБУР, Изучение кинетики коррозионного процесса в системе сталь ОЛ-32 – азотная кислота 10% (рум., рез. англ.) 49

К. КАЛИСРУ, И. СИМИНИЧАНУ, И. БАЛАСАНЯН и Б. АНТОНЮК, К вопросу моделирования процесса окисления окиси азота (I) (рум., рез. англ.) 55

А. Д. СТЕФАНОВА, Ф. И. ИОТОВ и Д. И. ДИМИТРОВ (Н. Р. Булгаря), Исследование процесса окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола в среде уксусной кислоты (англ. рез. рум.) 63

МАРИЯ ДУМИТРИУ и МАРЧЕЛ ПОПА, Синтез и поликонденсация 4-нитро-2-ацетилбензимидазола (англ., рез. рум.) 69

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

C, Z, 661.719.3

COMPUȘI NOI CU SELENIU ÎN MOLECULĂ

NOTA II

STUDIUL TERMOGRAVIMETRIC ȘI AL SPECTRULUI DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ AL COMPUSULUI 5-(CLOR-METIL)-4-SELENO-HEXAHIDROPIRIMIDIN-2-TIONĂ-

DE

MARIA APOSTOLESCU

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară [1] s-a studiat obținerea și caracterizarea compusului 5-(clor-metil)-4-seleno-hexahidropirimidin-2-tionă.

În cele ce urmează se continuă studiul acestui compus privind comportarea termică, cinetica de descompunere, precum și spectrul de rezonanță magnetică nucleară. Structura rezultată din studiul chimismului și al spectrului în infraroșu [1] este urmărită și verificată prin analizele menționate mai sus.

2. Analiza termogravimetrică

Prin utilizarea unui derivatograf tip Paulik-Paulik-Erdey, M.O.M., Budapesta, s-au înregistrat concomitent curbele termogravimetrice TG, DTG, T și DTA. S-a supus analizei termice o probă de 100 mg, timp de 100 min, în intervalul de temperatură 20°...900°C, cu o viteză de încălzire de 9,8°C/min. Compusul a fost uscat în prealabil, într-o etuvă de vid, la o temperatură de 20°C și la o presiune de 0,5 atm, timp de 3 zile (pînă la pond constant). Apoi compusul s-a separat în două părți, o parte s-a păstrat în exicator cu P_2O_5 (masa compusului nu s-a modificat în timp) și o parte s-a păstrat în contact cu atmosfera (masa probei s-a modificat, crescînd, prin absorbție de apă).

În fig. 1 și 2 sînt reprezentate curbele termogravimetrice și termodiferențiale ale compusului păstrat în exicator (fig. 1) și ale celui păstrat în contact cu atmosfera (fig. 2).

Din studiul acestor curbe se constată că ele se deosebesc numai pînă la temperatura de aproximativ 166°C. Astfel, în fig. 1, pe curba DTA se observă două picuri endoterme, situate aproximativ la 100°C și 160°C, care se datoresc pierderii apei legate. Această pierdere produce în total o scă-

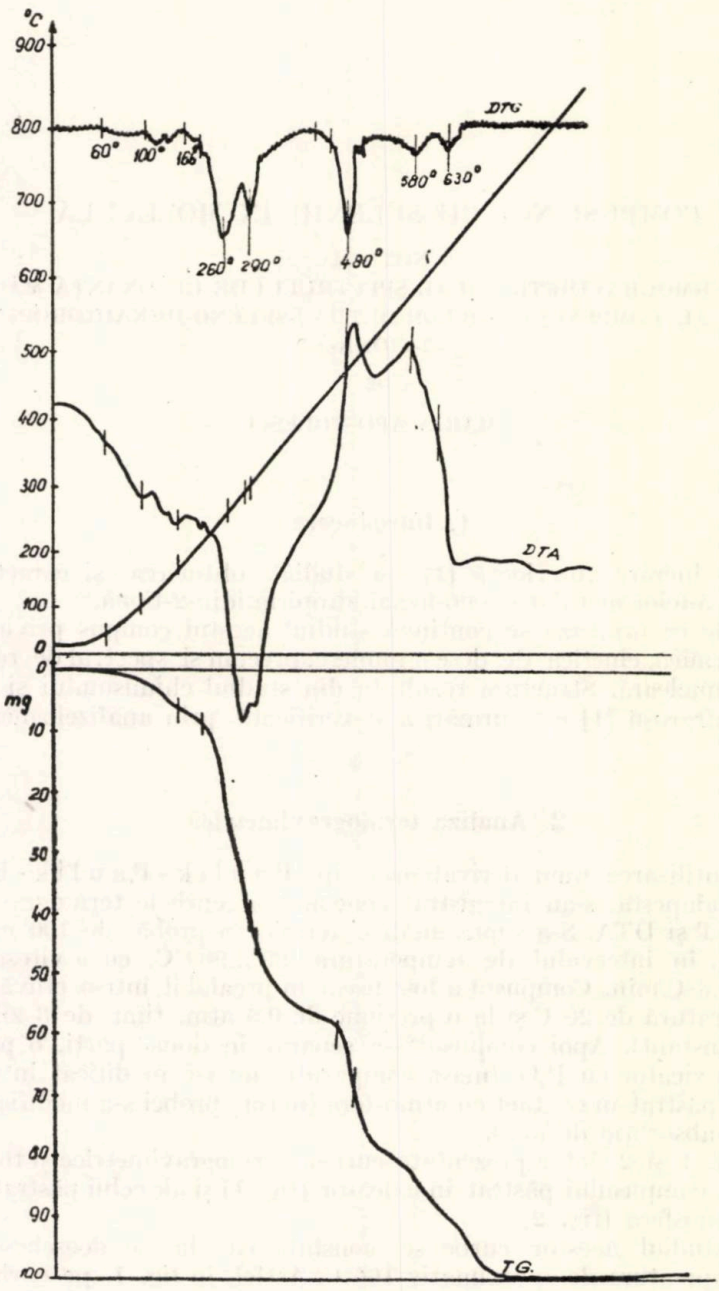


Fig. 1. — Curba termogravimetrică și termodiferențială a 5-(clormetil) - 4-seleno - hexahidropirimidin-2-tionei, păstrată în exicator.

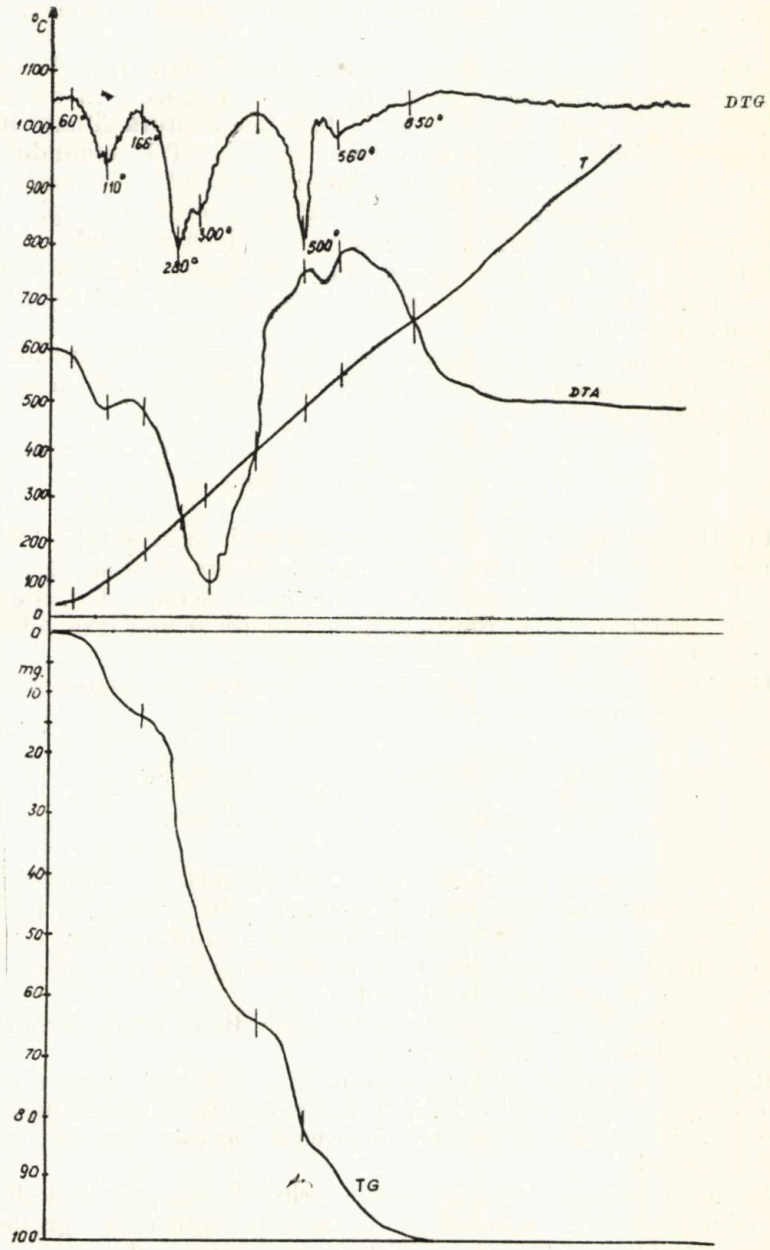


Fig. 2. — Curba termogravimetrică și termodiferențială a 5-(clormetil) - 4-seleno-hexahidropirimidin - 2 - tionei, păstrată în atmosferă.

dere în greutate de aproximativ 6,5%, după cum reiese din curba TG. Scăderea în greutate astfel evidențiată corespunde pierderii unei molecule de apă.

În fig. 2, pe curba DTA, se observă un pic endoterm, larg, la 110°C, care este determinat de pierderea apei reținută de compus. Din analiza curbei DTG se constată că acest proces are loc la o temperatură situată între 60°... ...160°C fiind vizibil și prin o modificare în curba TG, punîndu-se în evidență o scădere în greutate de aproximativ 13,5...14%. Această scădere în greutate este corespunzătoare pierderii a două molecule de apă.

Din constatările făcute s-a dedus că cele două molecule de apă, care constituie apa de hidratare a compusului, sînt legate diferit și anume, molecula de apă care se pierde prin uscare în etuvă este mai slab legată decît cea de a doua moleculă.

Reacția propriu-zisă de descompunere a compusului are loc în intervalul de temperatură 166°...260°C (fig. 1 și 2) și se încadrează în categoria reacțiilor eterogene de tipul:

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)} .$$

Cinetica deshidratării [2] și a descompunerii termice [3] a fost stabilită cu ajutorul datelor termogravimetrice, prin aplicarea metodei Freeman-Carroll [4], metodă care este considerată, ca și metoda Coates-Redfern [5], ca făcînd parte dintre cele mai sigure și mai ușor adaptabile la mijloacele de investigație de care se dispune.

După această metodă, ecuația care permite evaluarea parametrilor cinetici este de forma:

$$\frac{(E/2{,}303\,R)\,\Delta(1/T)}{\Delta \log w_r} = -n + \frac{\log (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta \log w_r},$$

în care: E — energia de activare a reacției, [j/mol], $R = 8{,}314$ j/mol. grad — constanta universală a gazelor, T — temperatura absolută, [°K], n — ordinul de reacție, Δ — un operator de diferență, $\mathrm{d}w/\mathrm{d}t$ — viteza de eliminare a componentei volatile, w — pierderea totală în greutate la sfîrșitul reacției, w_r — pierderea în greutate la timpul t.

Valorile $\mathrm{d}w/\mathrm{d}t$, w_r și T au fost evaluate direct de pe termograme, în număr convențional de diviziuni.

Reprezentarea grafică a raportului $\Delta \log (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)/\Delta \log w_r$ în funcție de $\Delta(1/T)/\Delta \log w_r$ conduce la o dreaptă din panta căreia se evaluează energia de activare, E, în timp ce ordinul de reacție, n, este dat de ordonata la origine a acesteia.

În fig. 3 este prezentat graficul referitor la treapta de deshidratare a compusului păstrat în atmosferă, iar în fig. 4 și 5 sînt redate graficele corespunzătoare treptei de descompunere termică a compusului păstrat în exicator (fig. 4) și a compusului păstrat în atmosferă (fig. 5). Din calculele efectuate au rezultat pentru energia de activare și ordinul de reacție, valorile date în tabelul 1.

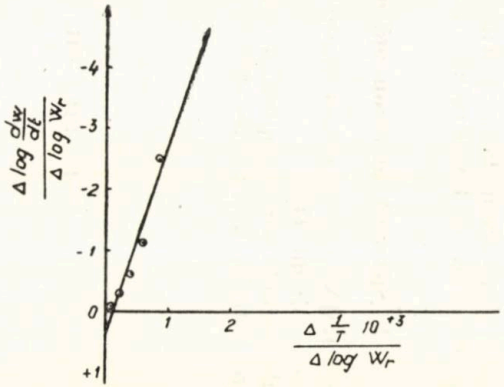


Fig. 3. — Curba dependenței funcției $\Delta \log (dw/dt)/\Delta \log w_r$ de $10^3\Delta (1/T)/\Delta \log w_r$ pentru procesul de deshidratare.

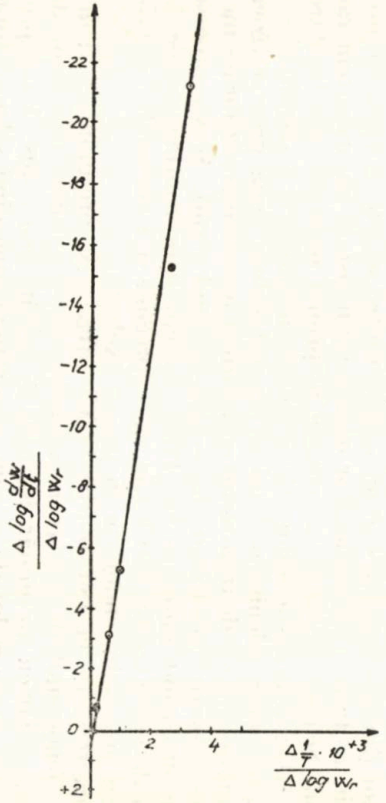


Fig. 4. — Curba dependenței funcției $\Delta \log (dw/dt)/\Delta \log w_r$ de $10^3\Delta (1/T)/\Delta \log w_r$ pentru treapta de descompunere a compusului păstrat în exicator.

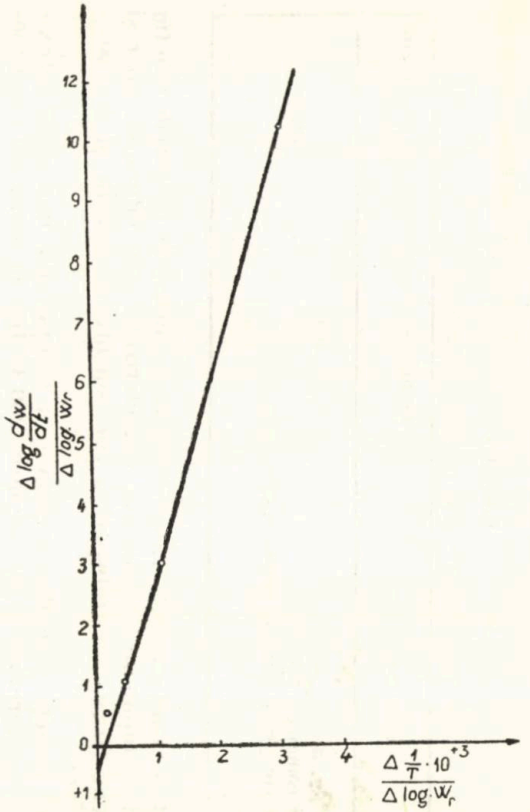


Fig. 5. — Curba dependenței funcției $\Delta \log (dw/dt)/\Delta \log w_r$ de $10^3\Delta (1/T)/\Delta \log w_r$ pentru treapta de descompunere a compusului păstrat în atmosferă.

Tabelul 1

Valorile ordinului de reacție și energiei de activare

Procesul	Ordinul de reacție n	Energia de activare E [kj/mol]
Deshidratare (fig. 3)	0,4	54,6
Descompunere compus uscat (fig. 4)	0,6	137,8
Descompunere compus păstrat în atmosferă (fig. 5)	0,6	132,1

Ordinul de reacție capătă valori fracționare deoarece alături de reacția chimică de descompunere propriu-zisă, caracterizată prin viteza sa, apar și unele fenomene fizice, de transport a componentelor volatile și de transformări de fază.

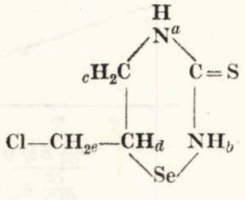
Procesul (reacția) de descompunere a compusului începe la aproximativ 166°C și se termină la aproximativ 260°C (fig. 1), cînd are loc ruperea legăturilor dintre seleniu și carbon și apoi dintre seleniu și azot. Se produce o eliminare treptată a radicalilor organici din sistem iar în sistem rămîne seleniul. Seleniul separat din reacție în primul moment este în stare metaloidică. Dar la această temperatură forma metaloidică a seleniului nu este stabilă, de aceea seleniul metaloidic separat suferă două procese fizice aproape simultane : unul de transformare a formei metaloidice în formă metalică (proces exoterm) și altul de topire (proces endoterm). Aceste procese sînt vizibile urmărind alura curbei DTG — arcul care conține un pic la temperatura de aproximativ 290°C (fig. 1) — precum și a curbei DTA, prin transformarea procesului endoterm în proces exoterm.

Picul exoterm de la 480° (curba DTG — fig. 1) se presupune a fi determinat de fenomenul de rupere a catenelor de Se_n liniare în catene de asemenea liniare dar cu un număr de atomi de seleniu mai redus. Acest proces de destrucție a catenelor de seleniu se continuă pînă cînd seleniul topit se elimină total din sistem datorită fenomenului de fierbere, fenomen care încetează aproximativ la temperatura de 670°C.

3. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară

Spectrul RMN (fig. 6) a fost trasat la un aparat tip Varian A-60-A folosindu-se ca solvent D_2O.

Formula structurală propusă a compusului obținut și caracterizat într-o lucrare anterioară [1] este următoarea :



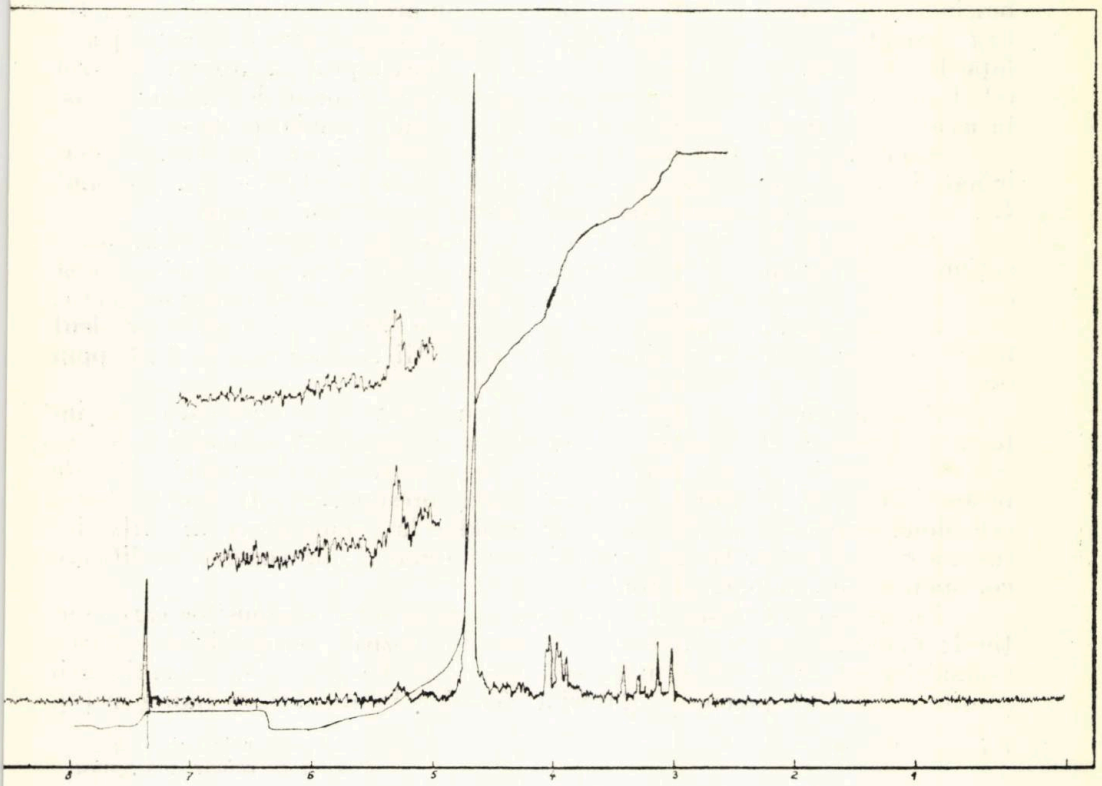


Fig. 6. — Spectrul de rezonanță magnetică nucleară a 5-(clor-metil) - 4-seleno-hexahidropirimidin-2-tionei.

Poziția, intensitatea și caracteristicile scindării semnalelor protonilor în spectrul de rezonanță magnetică nucleară [6], [7] au permis confirmarea formulei propuse.

Analizînd spectrul RMN (fig. 6), semnalele apărute, corelate și cu modificările din curba integrală, au fost interpretate în modul următor :

Protonii H_c (din grupa metilen) interacționează atît cu protonul H_a (din grupa NH) cît și cu protonul H_d (din grupa metin). Interacțiunea dintre protonii H_c cu protonul H_a este vizibilă în spectru prin un dublet cu centrul situat la aproximativ $\delta = 3{,}10$ ppm (189 Hz). Interacțiunea dintre protonii H_c cu protonul H_d este vizibilă în spectru de asemenea tot printr-un dublet cu centrul la aproximativ $\delta = 3{,}37$ ppm (200 Hz). Un argument în plus în favoarea ipotezei că aceste două dublete sînt determinate de interacțiunile protonilor H_c este furnizat de faptul că semnalele din dublete sînt situate la aceeași distanță, deci au aceeași constantă de cuplare, $J = 9$ Hz.

Protonul H_a interacționează la rîndul său cu protonul H_c, interacțiune care se pune în evidență în spectru într-un triplet cu centrul situat la aproximativ $\delta = 3{,}93$ ppm (235 Hz). Protonul H_b (grupa NH) dă un semnal

nescindat, cu centrul la 4,07 ppm, deoarece nu are protoni în vecinătate. Totuși semnalul său este sensibil deplasat spre stînga (spre frecvențe joase) față de frecvența de 3,97 ppm [6], ceea ce indică faptul că atomul de azot este legat și de un alt atom mai electronegativ decît atomul de carbon ; această legătură nu poate fi decît legătura N—Se, din formula propusă.

Semnalul cu centrul situat la 4,27 ppm (426 Hz) este un dublet determinat de interacțiunea protonilor H_e (din grupa Cl—CH_2—) cu protonul H_d. Acest semnal este mult atenuat de prezența atomului de clor.

Semnalul de la 5,27 ppm (315 Hz) este dat de protonul H_d prin interacțiunea sa cu protonii H_c și H_e ; semnalul este scindat într-un cvintet, după cum reiese din spectrul trasat la o frecvență mai înaltă a cîmpului magnetic.

Protonii apei dau un semnal la 4,67 ppm (280 Hz) iar cei din nucleul benzenic (compusul s-a purificat prin extracții cu benzen) la 7,27 ppm (437 Hz).

Pentru o mai bună interpretare a semnalelor s-a analizat și curba integrală. Protonii H_e produc o modificare a suprafeței semnalului de absorbție a curbei integrale corespunzător la 1,85 protoni ; semnalele date de protonii H_b și H_a modifică curba integrală corespunzător la 2,32 protoni ; cele două dublete determinate de H_c conduc la o modificare în curba integrală corespunzător la 1,81 protoni iar protonul H_d provoacă o modificare corespunzătoare la 0,92 protoni.

De asemenea trebuie să se țină seama că în cazul compușilor care conțin în moleculă atomi de azot, sulf, seleniu, poziția, forma și intensitatea semnalelor este de cele mai multe ori modificată datorită electronegativității sporite a atomilor precum și datorită efectelor legăturilor de hidrogen [6].

Primită la 20 decembrie 1973

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Apostolescu M., Bul. Inst. polit. Iași, XX(XXIV), *1—2*, s. II, 1—8 (1974).
2. Murgulescu I., Segal E., An. Univ. Buc., s. Șt. naturii, *22*, 75 (1959).
3. Murgulescu I., Segal E., St. și cerc. chim., **15**, *4*, 261 (1967).
4. Freeman E. S., Caroll B., J. Phys. Chem., **62**, *4*, 394 (1958).
5. Coates W. A., Redfern P. J., Nature, **201**, 68 (1964).
6. Bible R. H., *Interpretation of NMR Spectra.* New-York, 1965.
7. Silberg I., *Metode fizice de analiză în chimia analitică.* Vol. VI, 1970, 64.

NEW COMPOUNDS WITH SELEN IN MOLECULE

II. The Termogravimetrical and Nuclear Magnetic Resonance Spectra Study of 5-(Chlormetyl)-4-selen-hexahydropyrimidin-2-thyone

(Summary)

The thermal stability of the compound was determined by differential thermal analysis. The studied compound begins to decompose at the temperature of 166°C. The activation energies and order of reaction have been calculated according to Carroll-Freeman method.

Is discussed the NMR spectra.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

D. C. 661.8...37

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE REACTION ALIZARIN RED *S* — HYDROGEN PEROXIDE — Co^{2+}

I. INFLUENCE OF THE CYANIDE ION

BY

GH. IONESCU and AL. DUCA

1. Introduction

The catalytic activity of Co^{2+} ion in the oxidation reaction of alizarin and of its derivatives was evidenced by J. B o g n a r [1], [2]. With the purpose of practical use of some of these reactions for the quantitative analysis of Co^{2+} ion, J. B o g n a r and co-workers carried out detailed investigations and found the optimal conditions required for a maximum sensitivity [3], [4].

Meny papers of other authors concerned the same subject [5] ... [14].

Informations have been reported [3], [4] on the reaction alizarin red *S* — H_2O_2 — Co^{2+} regarding the best conditions required for the catalytic activity of Co^{2+}, such as pH-values and concentrations of reactives. It was also established that, due to the two phenolic groups, the alizarin red *S* has two pH-values within which the indicator changes its colour, as follows: 3.7 ... 5.2 (yellow to red) and 10.0 ... 12.5 (red to violet). The catalytic activity was found to be higher over the 11.0 ... 12.5 pH range, reaching the maximum at pH ≈ 11.5 and concentrations as large as 0.04% alizarin red *S* and 0.3% H_2O_2.

The temperature is also a parameter which influences significantly the catalytic activity of the Co^{2+} ion. The reported data showed that at 100°C the detection sensitivity was of 10^{-5} g.cm^{-3}.

The aim of the present paper is to provide new data regarding the reaction alizarin red *S*—H_2O_2—Co^{2+}. Thus, the following questions have been investigated:

a) The absorbtion spectrum of the indicator within the visible range, under different conditions,

b) The validity of the L a m b e r t - B e e r's law.

c) The influence of the $V(T)/V$[1]) and $V(H_2O_2)/V$ ratios on the reaction rate at given initial concentrations.

d) The influence of the cyanide ion, which resulted in a working graph, for the quantitative determination of this ion.

2. Experimental

2.1. Reactives and Apparatus

The investigations concerning the above mentioned questions were carried out by using the following initial solutions: a) 1.46×10^{-4} mol.l^{-1} alizarin red *S*; b) peroxide solutions of concentrations varying between

[1]) $V(T)$ — the volume of the buffer solution, V — the volume of the reaction mixture.

6.8×10^{-2}...11.0×10^{-2} mol.l^{-1}, depending on the problem under investigation; these concentrations were exactly determined hourly by manganometry; c) buffer solutions of pH = 11.48 (1 g H_3BO_3 in 100 cm^3 of 0.2 M NaOH solutions); d) fresh solution of 5×10^{-6} M NaCN; e) cobalt solution containing 2×10^{-4} mol.l^{-1} Co^{2+} ($CoCl_2.6H_2O$ p. a. was used).

All the solutions have been prepared using bidistilled water.

The absorbtion spectrum and the kinetic curves were obtained on a VSU2-P Carl Zeiss Jena spectrophotometer provided with a thermostatic device and the pH-values were measured on a MV-84 pH-meter with calomel-glass electrodes.

10 cm^3 of reaction mixture were obtained from the corresponding quantities of reactives, added in the following order: alizarin red *S* solution—buffer solution—catalyst—cyanide solution—water—hydrogen peroxide.

2.2. The Absorbtion Spectrum of the Alizarin Red *S*

To establish the wavelength of the maximum absorbtion of the mixtures: *I*° alizarin red *S*—buffer solution; *II*° alizarin red *S*—buffer solution—Co^{2+}; *III*° alizarin red *S*—buffer solution—Co^{2+}—CN^-, their absorbtion spectra were measured in the visible range. In Fig. 1, the range between 500... ...600 nm of the absorbtion spectra of the mixtures *I*, *II* and *III* is given; it is the range in which the mixtures show their absorbtion maxima.

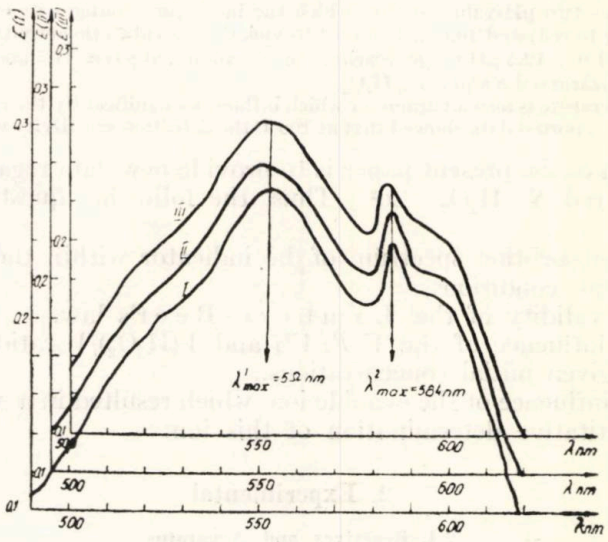


Fig. 1. — Absorbtion spectra of the mixtures *I*, *II*, *III*.

It should be noticed that all the analysed mixtures show two absorbtion maxima. The first maximum, higher then the second, is to be found at 553 nm, while the latter occurs at 584 nm.

It is also noticeable the fact that the Co^{2+} and CN^- ions, at the small concentrations used, do not change appreciably the value of the optical density of alizarin red *S*—buffer solution system.

The concentrations of the reactives in the cell were : $c(ALS)^2) = 4.38 \times \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}, $c(Co^{2+}) = 0.589$ ng. cm^{-3}, $c\,(CN) = 1.5 \times 10^{-6}$ mol.l^{-1}, $V(T) = = V(ALS) = 3$ cm^3 and the volume of the reaction mixture 10 cm^3.

2.3. Influence of the Ratio $V(T)/V$

Study of the reaction mechanism in such redox systems have evidenced the particularly significant importance of the reaction medium pH-value [3], [4], [6], [8], [11]. This importance can be atributed to the fact that the maximum catalytic activity of Co^{2+} ions appears at that pH-value at which the second step of acid dissociation of the indicator begins, to the inhibiting action of *o*-diphenols on peroxide decomposition, which is also a function of pH-value and to the influence of this parameter on the catalyst-reactives complex formation.

Using the buffer solution mentioned in § **2.1** of pH = 11.48 lying in the range of the pronounced catalytic activity of Co^{2+}, a clear maximum was evidenced of the influence of the $V(T)/V$ ratio on the catalytic activity, as shown in Fig. 2. The highest value of that ratio was found lie within the 0.118...0.130 range (pH = 11.45).

The quantity 10^3 tg $(180 - \alpha)$ [s^{-1}] in ordinate representsthe slope of the straight lines optical density versus time, plotted by using the data given in Table 1.

Table 1

Dependence of the Optical Density on Time, for Different Values of the $V(T)/V$ Ratio

$V(T)/V$	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200	0.300	0.400	0.500
τ [s]	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7	τ_8
E								
0.250	21	34	79	106	164	194	222	11
0.200	66	66	111	153	227	290	344	70
0.150	110	98	143	200	291	386	462	130
0.100	154	130	176	246	354	482	584	190
0.050	199	162	208	293	417	578	703	250

2.4. Influence of the $c(H_2O_2)/c$ (ALS) Ratio

The oxidation reactions of the *o*-diphenols show, for the oxidating agent, a optimal range. For the alizarin red *S* this range corresponds to a nearly horizontal portion of the curve in Fig. 3, when the reaction rate increases very slowly, though the oxidating to reducting agent ratio increases. This nearly horizontal portion of the curve begins at a value of the ratio of about 150. For a alizarin red *S* concentration of 1.46×10^{-4} mol.l^{-1}, the hydro-

[2]) V(ALS) — the volume of the alizarin red *S* solution.

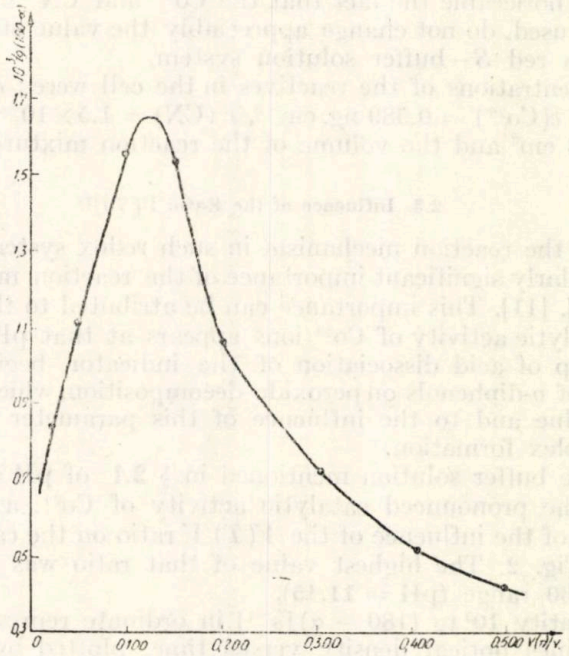


Fig. 2. — Influence of the ratio $V(T)/V$ on the reaction rate, under the following conditions: $c(\mathrm{ALS}) = 4.38 \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}, $c(H_2O_2) = 8.82 \times 10^{-3}$ mol.l^{-1}, $c(Co^{2+}) = 5.89$ ng.cm^{-3}, $V(T)/V = 0.025 \ldots 0.500$, $V = 10$ cm^3.

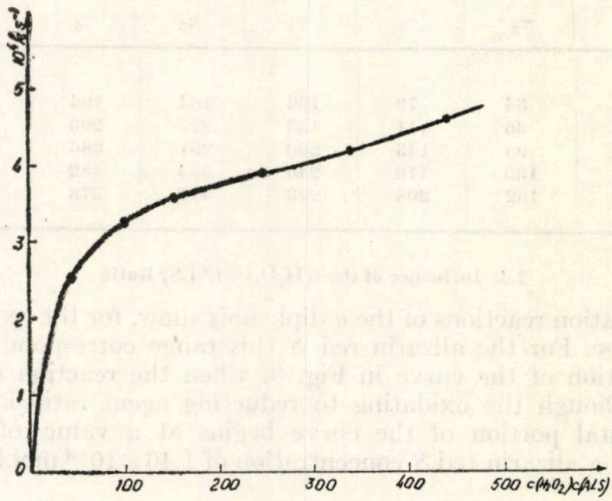


Fig. 3. — Influence of the ratio $c(H_2O_2)/c(\mathrm{ALS})$ on the reaction rate.

gen peroxide concentration, corresponding to the beginning of the flat portion is of 2.20×10^{-2} mol.l^{-1}.

The reaction conditions were the following : $V(T)/V = 0.125$, $c(\text{ALS}) = 4.38\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, $c(Co^{2+}) = 8.36$ ng.cm^{-3}, $c(H_2O_2)/c(\text{ALS}) = 0 \ldots 440$ and $V = 10$ cm^3.

Such a reaction rate dependence on the hydrogen peroxide concentration is also found in the oxidation reactions of other *o*-diphenols and *o*-oxy-azo-compounds, in the presence of Co^{2+} ions.

The appearance of this flat portion on the curves (Fig. 3), was explained by the modification of the optimal pH-value of the reaction medium, simultaneously with the peroxide solution addition, due to the presence of phosphoric acid, added for stabilizing the hydrogen peroxide solution [15].

In Table 2, the experimental data, necessary for the kinetic curves $\lg E$ — time plottings are given ; the slope of these curves is found to be proportional with the reaction rate and is inscribed in the ordinate of the preceding graph ($10^4 k$, s^{-1}).

Table 2

Experimental Data Used for Plotting the Kinetic Curves

$c(H_2O_2)/c(\text{ALS})$											
39		100		150		246		337		440	
E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]
0.341	100	0.330	90	0.340	74	0.350	56	0.330	115	0.330	53
0.320	205	0.310	175	0.320	145	0.330	120	0.310	182	0.310	110
0.300	316	0.290	280	0.300	222	0.310	190	0.290	252	0.290	174
0.280	432	0.270	388	0.280	306	0.290	268	0.270	325	0.270	240
0.260	558	0.250	500	0.260	394	0.270	348	0.250	405	0.250	310
0.240	694	0.230	615	0.240	490	0.250	432	0.230	490	0.230	387

2.5. Application of the Lambert - Beer's Law

To substitute in the kinetic relationships the alizarin red *S* concentration by its optical density, the validity of the Lambert - Beer's law in this case has to be checked.

The concentrations in the reaction mixtures were the folowing : $c(Co^{2+}) = 8.95$ ng.cm^{-3}, $c(\text{ALS}) = 0 \ldots 8.76\times10^{-5}$ mol.l^{-1}, $V(T)/V = 0.125$, $V = 10$ cm^3, and breadth of the cell, 5 cm.

In Fig. 4 the experimental data are presented as optical density versus alizarin red *S* concentration. As it clearly seen, the Lambert - Beer's law holds well and the relationship between optical density and alizarin red *S* concentration may be written as

$$E = \text{const. } c(\text{ALS}).$$

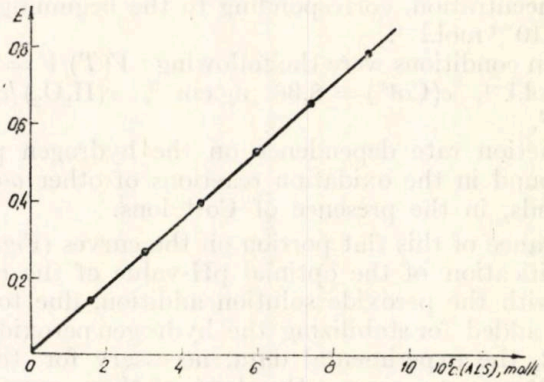


Fig. 4. — Dependence of the optical density versus alizarin red *S* concentration.

2.6. Influence of the Co^{2+} Ion Concentration

The previous questions being considered elucidated, it was possible to begin the study of the influence of the Co^{2+} concentration on the reaction rate, for deriving a kinetic relationship and obtaining a working graph.

To prepare the reaction mixture, the optimal conditions previously described were taken into account ; these are: $V(T)/V = 0.125$, $c(H_2O_2)/c(ALS)$ in the range of relatively small influence on the reaction rate, with a value of 180, $c(Co^{2+}) = 0...0.8$ ng.cm^{-3}, $c(ALS) = 5.84 \times 10^{-5}$ mol.l^{-1} and $V = 10$ cm^3.

The experimental results are given in Fig. 5, being the mean of three experimental values.

The plot of the relationship $\lg E - \tau$ results in a practically straight line, that corresponds to a first order kinetics, the reaction rate being written below :

$$-\frac{dc(ALS)}{d\tau} = [k_0 + k_c\, c(Co^{2+})]c(ALS), \tag{1}$$

where k_0 and k_c denote the specific reaction rates for the noncatalytic and catalytic reactions, respectively. Both specific rates includ the hydrogen peroxide concentration which remains constantly since $c(H_2O_2)$ is much larger then $c(ALS)$.

As the Lambert-Beer's law proved to be valid in this case (§ 2.5), the alizarin red *S* concentration may be substituted by its optical density. By integrating the equation (1) one obtains :

$$\lg E = \lg E_0 - \frac{k\tau}{2{,}303}, \tag{2}$$

estimated from the slope of the $\lg E - \tau$ straight lines. Its value is a linear function of Co^{2+} concentration and the ordinate can constitute a calibration graph, $k - c(Co^{2+})$ [16].

Such a diagram for the above proposed working conditions is given in Fig. 6.

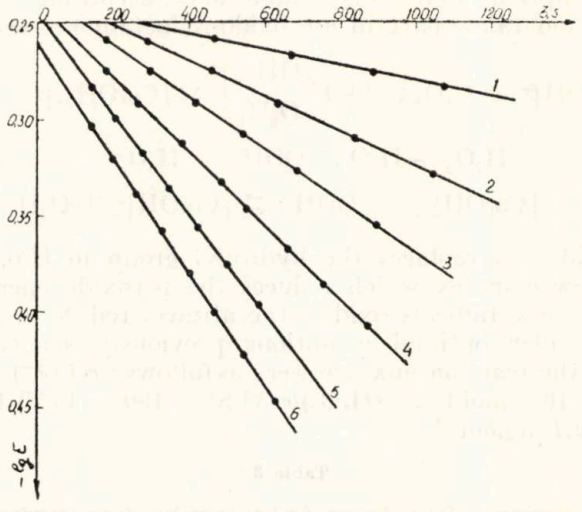


Fig. 5. — Dependence of $\lg E$ versus τ for different concentrations of Co^{2+}.

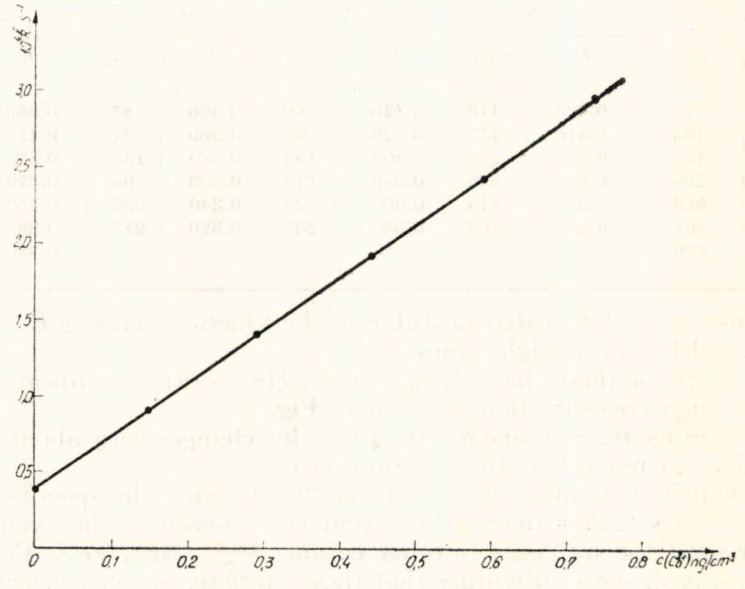


Fig. 6. — Specific reaction rate versus $c(Co^{2+})$.

2.7. Influence of the CN^- Ion Concentration

Our experimental data evidenced the enhanced catalytic activity of Co^{2+} in the presence of CN^- ions, the latter acting therefore as an activating agent. This activating behavior is probably caused by the fact that cobalto-cyanide complexe is effective reducing agent [17].

This assumption seems reasonable since, according to the reported data [6], Co^{2+} ion takes part in an oxido-reduction process as follows:

$$[Co.OH]^+ + H_2O_2 \rightleftarrows \left[Co\begin{matrix}OH\\O_2H_2\end{matrix}\right]^+ \rightleftarrows [Co(OH)_2]^+ + OH$$

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows OOH^- + H_3O^+$$

$$[Co(OH)_2]^+ + OOH^- \rightleftarrows [Co.OH]^+ + O_2H.$$

The cyanide ion replaces the hydroxyl group in $[Co.OH]^+$ complex, leading to a new complex which reduces the peroxide energically to O_2H radicals. Then, these radicals oxidize the alizarin red *S*.

Working under optimal conditions previously settled, the concentrations used in the reaction mixture were as follows : $c(Co^{2+}) = 0.895$ ng.cm^{-3} $c(ALS) = 5.84 \times 10^{-5}$ mol.l^{-1}, $c(H_2O_2)/c(ALS) = 180°$, $V(T)/V = 0.125$ and $c(CN^-) = 0...22.1$ ng.cm^{-3}.

Table 3

Experimental Data $E - \tau$ for Various CN^- Ion Concentrations

$c(CN^-)$ [ng.cm^{-3}]									
0		6,5		11, 7		16,9		22,1	
E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]	E	τ [s]
0.450	70	0.430	110	0.440	60	0.420	85	0.430	36
0.430	133	0.410	157	0.420	95	0.400	121	0.410	67
0.410	193	0.390	206	0.400	132	0.380	155	0.390	97
0.390	260	0.370	258	0.380	175	0.360	196	0.370	130
0.370	326	0.350	312	0.360	220	0.340	232	0.350	160
0.350	401	0.330	368	0.340	265	0.320	275	0.330	193
0.330	470	—	—	—	—	—	—	0.310	233

By means of data listed in Table 3, the kinetic curves $\lg E - \tau$ were plotted, resulting in straight lines.

The slope of these lines, $10^4 k = 10^4 \lg (180° - \alpha)$, is a linear function of the CN^- ion concentration, as seen in Fig. 7.

In the range 0...22.1 ng.cm^{-3} the pH-value changes with about 0.03 pH units, which do not affect the reaction rate.

At cyanide concentration as large as 22.1 ng.cm^{-3} the specific reaction rate is 2.2 times higher than its value in the absence of the cyanide ion.

As regard the influence of other cations, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, V^{5+}, was shown in literature that they interfere, but in concentrations, at least 10^2 times larger than Co^{2+} concentration.

The following agents : α - nitrozo β - naphtol, EDTA, NH_3, pyridine, dimetilpyridine, glycols, nitrozo-*R* salt and others were found to decrease the reaction rate [4].

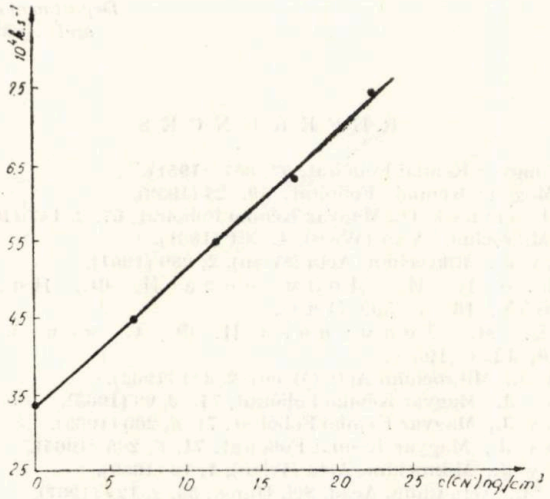


Fig. 7. — Dependence of the specific reaction rate on the $c\,(CN^-)$ concentration.

We intend to apply the obtained results to the determination of small amounts of Co^{2+} and CN^- along with the vitamins B_{12-x} (x = CN, OH, NO SO_3, F.B.).

3. Conclusions

On the basis of our experimental data obtained, the following conclusions may be drawn :

1. The oxidation of alizarin red *S* with H_2O_2 in alkaline medium, follows, with a peroxide excess, a first order kinetics, with respect to *o*-diphenol.

2. Working under optimal conditions found, that is at optimal values of the pH and peroxide concentrations, at 25° C, the dependence of the reaction rate on Co^{2+} concentration is a linear, which is indicative of a partial reaction order of unity, with respect to the catalyst.

3. Under optimal conditions found, CN^- acts on Co^{2+} as an activating agent. Dependence of the reaction rate on cyanide ion concentrations is also linear, the partial reaction order, with respect to cyanide, being also of unity.

4. By using this indicator reaction, Co^{2+} and CN^- ions can be analysed quantitatively in concentrations less than 1 ng Co^{2+} cm^{-3} and higher than 5 ng CN^- cm^{-3} respectively, with a relative error of about 5%.

Received, April 22, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of General Inorganic and Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Bognár J., Magyar Kémiai Folióirat, **57**, 357 (1951).
2. Bognár J., Magyar Kémiai Folióirat, **59**, 24 (1953).
3. Bognár J., Jellinek O., Magyar Kémiai Folióirat, **67**, *4*, 147 (1961).
4. Bognár J., Mikrochim. Acta (Wien), **4**, 901 (1961).
5. Laszlovszky J., Mikrochim. Acta (Wien), **2**, 289 (1961),
6. Пархоменко Н. И., Долманова И. Ф., Яцимирский К. Б., ЖАХ, **16**, *5*, 599 (1961).
7. Пескова В. М., Долманова И. Ф., Семенова Н. М., ЖАХ, **18**, *10*, 1228 (1963).
8. Laslovszky J., Mikrochim. Acta (Wien), **2**, 441 (1962).
9. Laszlovszky J., Magyar Kémiai Folióirat, **71**, *3*, 99 (1965).
10. Laszlovszky J., Magyar Kémiai Folióirat, **71**, *6*, 260 (1965).
11. Laszlovszky J., Magyar Kémiai Folióirat, **71**, *6*, 265 (1965).
12. Laszlovszky J., Mikrochim. Acta (Wien), **1**, 72 (1960).
13. Peskova V. M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **53**, *2*, 121 (1967).
14. Schulek E., Laszlovszky J., Mikrochim. Acta (Wien), **1**, 41 (1961).
15. Popa Gr., Costache D., Rev. Roumaine Chim., **13**, *5*, 573 (1968).
16. Popa Gr., Costache D., Rev. Roumaine Chim., **12**, *8*, 963 (1967).
17. Pauling L., *Chimie generală*, (transl. from English). Ed. Șt., Buc., 1972, 609.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL REACȚIEI ALIZARIN RED *S* – H_2O_2 – Co^{2+}
I. Influența ionului cian (CN^-)

(Rezumat)

Luînd în considerație datele publicate în literatură cu privire la reacția indicator alizarin red *S*–H_2O_2–Co^{2+}, lucrarea are drept scop întregirea acestor date cît și studiul influenței ionului cian asupra activității catalitice a Co^{2+}.

Astfel, s-a luat în discuție influența principalilor factori care hotărăsc viteza acestei reacții și anume : lungimea de undă a absorbției maxime, pH-ul mediului de reacție, raportul oxidant: reducător.

La 25°C, 553 nm, $V(T)/V$ = 0,118...0,130, $V(H_2O_2)/V$(ALS) minimum 150, s-a arătat că ionii CO^{2+} pot fi analizați cantitativ, din efectul catalitic, în concentrații sub 1 ng/cm^3, construind în acest scop și o diagramă etalon, în coordonate viteză specifică de reacție – concentrație Co^{2+}.

Datele experimentale obținute au pus în evidență faptul că ionii CN^- au rol de activator a acțiunii catalitice a Co^{2+}. Pe baza acestui efect s-a construit o diagramă etalon viteză specifică de reacție – concentrație ioni cian, într-un domeniu cuprins între 5 ... 25 ng CN^-/cm^3. În acest interval de concentrație determinarea cianului nu depășește eroarea relativă de 5%.

Deoarece din condițiile optime stabilite a rezultat faptul că oxidantul este în mare exces față de reducător, s-a arătat că ecuațiile corespund unei cinetici pseudomonomoleculare.

Dependența liniară a vitezei de reacție de concentrația CO^{2+} și CN^- a permis să se desprindă concluzia că ordinul parțial de reacție, în raport cu fiecare dintre acești ioni, este 1.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

C. D. 66.093.6

CINÉTIQUE DU SÉCHAGE DES MATÉRIAUX HUMIDES

NOTE I

LE MODÈLE HÉTÉROGÈNE

PAR

RADU Z. TUDOSE et GH. CRISTIAN

1. Introduction

Les changements qui surviennent dans les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux durant le processus de séchage et l'existence d'un transfert simultané de chaleur et de masse ont rendu difficile l'analyse du mécanisme et n'ont pas permis d'obtenir une théorie unitaire du séchage des corps humides. Malgré ces difficultés et comple tenu que les recherches dans ce domaine ont sensiblement diminué, dans les dernières années on en a enregistré quelques progrès. On peut citer dans ce sens les résultats obtenus par l'école de Ryozo T o e i [7] ... [14] et de L y k o v [3] ... [5].

D'après ce que l'on connaît le processus de séchage des matériaux présente des périodes avec une vitesse constante et d'autres avec vitesse décroissante. En ce qui concerne le mécanisme du séchage on est arrivé en général à un point de vue unitaire compte tenu de la simplicité du phénomène. La période à vitesse décroissante, qui peut avoir un ou deux stades, présente plus de difficultés. Les recherches récentes ont été orientées spécialement vers l'explication du mécanisme, dans cette période et théoriquement on a établi des relations de calcul pour la vitesse de séchage, température et distribution d'humidité dans le matériel pendant le processus.

T o e i et O k a z a k i [14] ont proposé pour le séchage des matériaux capillaires-poreux un modèle formé de trois zones : zone sèche, zone d'évaporation interne et zone humide. Ils ont proposé également un modèle à deux zones — une zone sèche et une zone humide — valable pour les couches de matériel dans la seconde période de diminution de la vitesse de séchage [10]. Conformément à celui-ci dans la limite des deux zones il y a le plan d'évaporation et les vapeurs diffusent vers l'extérieur à travers la zone sèche.

Ces modèles, tant pour les matériaux capillaires poreux que pour les couches des matériaux, se rapportent seulement à la période de décroissance de la vitesse de séchage.

Dans un travail antérieur [17] nous avons proposé et décrit un modèle général de séchage à l'aide du quel on peut expliquer le mécanisme du processus. Conformément au modèle général le séchage a lieu en trois périodes : une période avec une vitesse constante et deux périodes avec une vitesse décroissante. Deux autres modèles qui en découlent peuvent expliquer le mécanisme du séchage des matériaux qui ont seulement la période de diminution de la vitesse de séchage (le modèle hétérogène) ou des matériaux qui ont une période de séchage à vitesse constante et une autre à vitesse décroissante (le modèle homogène). Les deux derniers modèles sont des cas particuliers du modèle général.

Dans le travail ci-dessous on présente brièvement, sous une forme améliorée, les modèles proposés [17] et on discute particulièrement le modèle hétérogène qui présente seulement la période de séchage à vitesse décroissante.

Du point de vue théorique on a établi des équations à l'aide desquelles on peut calculer la vitesse et le temps de séchage des matériaux où le séchage se produit selon le modèle hétérogène. Le processus a été modélé à l'aide des capillaires et ensuite on a élargi les recherches dans les couches des granules. Par voie expérimentale on a déterminé le coefficient de transfert de masse et le coefficient effectif de diffusion. Les résultats expérimentaux sont comparés aux ceux théoriques.

2. Modélage du processus de séchage

L'existence d'une analogie entre les réactions non-catalytiques fluide—solide, qui signifie diffusion et en plus transformation chimique, et le processus de séchage, qui veut dire transformation de phase et de plus diffusion, a permis l'extension des modèles de réaction dans le processus de séchage [15], [16].

La courbe la plus complexe de la vitesse de séchage présente trois périodes : une période avec une vitesse constante et deux périodes avec vitesses décroissantes. Par analogie aux réactions hétérogènes on pourrait croire que dans la première période, pour certains matériaux, il se forme une zone de séchage d'une certaine épaisseur mais moindre que celle du matériel. Dans la seconde période la zone de séchage se déplace vers l'intérieur du matériel et dans la troisième période se produit la disparition de la zone de séchage. Cette hypothèse serait valable à condition que l'humidité ne se déplace pas dans l'état liquide et la distribution de la grandeur des pores soit dans un domaine suffisament large et avec un seul rayon prédominant. Dans cette hypothèse l'humidité des pores avec un rayon plus grand s'éloigne plus rapidement, ce qui mène à la formation d'une zone de séchage d'une certaine épaisseur. Quand l'épaisseur de la zone de séchage serait égale à celle du matériel ou du rayon du granule, alors le séchage découlerait en deux périodes : la première, avec une vitesse constante et la deuxième, avec une vitesse décroissante. Dans l'éventualité où les pores auraient tous le même rayon, l'évaporation se produirait vers une surface d'expansion dirigée à l'intérieur du matériel et la vitesse de séchage serait continuellement décroissante. Finalement la formation d'une zone de séchage d'une certaine épaisseur pourrait être expliquée aussi par la variation du rapport entre la vitesse de transmission de la chaleur par conductivité thermique dans le matériel et la vitesse d'évaporation de l'humidité.

Mais le mécanisme qui résulte par l'analogie proposée ci-dessus est modifié par le phénomène de migration de l'humidité à travers le matériel à l'état liquide, sous l'action des forces de capillarité. C'est pour cela que nous présenterons, dans ce qui suit, les trois modèles en tenant compte de ce phénomène.

2.1. Le modèle général

Le processus de séchage des matériaux humides commence dès la surface baignée par l'agent thermique. L'écartement de l'humidité conduit à l'apparition d'un gradient de concentration selon la normale de la surface

de séchage ; par consequent l'humidité se déplace en état liquide et puis les espaces libres sont occupés par l'air. La vitesse de migration dépend du phénomène d'humectation et de capillarité.

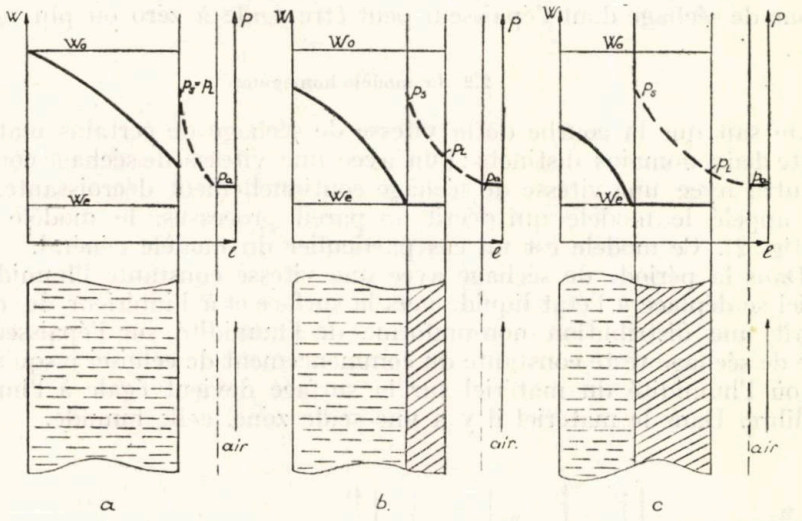


Fig. 1. — Le mécanisme du séchage selon le modèle général.

En fonction du temps la vitesse de migration de l'humidité décroît. Tant que l'humidité de la surface du matériel este plus grande que l'humidité d'équilibre, la vitesse de séchage reste constante. Ceci s'explique par le fait que l'évaporation a lieu sur une surface extérieure du matériel et que la vitesse de séchage est déterminée par le processus de transfert à travers le film limite extérieur (fig. 1 *a*).

Au moment où l'humidité de la surface devient égale à l'humidité d'équilibre, la pression des vapeurs sur la surface diminue et l'évaporation a lieu, le plus problablement, sur la surface (ou, éventuellement, dans une zone) qui progresse vers l'intérieur du matériel. À la résistance du film limite extérieur il faut ajouter aussi la résistance à la diffusion intérieure et par conséquent la vitesse globale du processus commence à diminuer. C'est la première période de diminution de la vitesse de séchage. Si dans cette période l'humidité, quoique en petite quantité, continue à migrer à l'état liquide vers la surface intérieure d'évaporation (séchage), le déplacement de celle-ci se produit, par comparaison, lentement. L'épaisseur de la zone sèche croît lentement aussi et la vitesse de séchage ne présente pas une diminution brusque (fig. 1 *b*). Du moment où l'humidité à l'état liquide cesse de se déplacer ou si la vitesse de migration baisse brusquement, la surface ou la zone d'evaporation se déplace avec une vitesse plus grande vers l'intérieur, l'épaisseur de la zone sèche augmente rapidement et la vitesse de séchage diminue beaucoup plus rapidement (fig. 1 *c*). Ces constatations sont valables pour le séchage des couches des granules de sable quartzeux.

Des données présentées il s'ensuit clairement qu'à l'intérieur d'un matériel qu'on sèche il existe, dans la première période, une seule zone, la zone humide, et dans la deuxième et troisième période, il y a une zone humide à l'intérieur et une autre, sèche, à l'extérieur. Entre celles-ci se trouve une zone de séchage dont l'épaisseur peut être égale à zéro ou plus grande.

2.2. Le modèle homogène

On sait que la courbe de la vitesse de séchage de certains matériaux présente deux domains distincts : l'un avec une vitesse de séchage constante et l'autre avec une vitesse de séchage continuellement décroissante. Nous avons appelé le modèle qui décrit un pareil processus, le modèle homogène (fig. 2). Ce modèle est un cas particulier du modèle général.

Dans la période de séchage avec une vitesse constante l'humidité du matériel se déplace à l'état liquide vers la surface et à l'intérieur de celui-ci apparaît une distribution non-uniforme de l'humidité sur l'épaisseur. La vitesse de séchage reste constante du commencement de celui-ci jusqu'au moment où l'humidité du matériel sur la surface devient égale à l'humidité d'équilibre. Dans le matériel il y a une seule zone, celle humide.

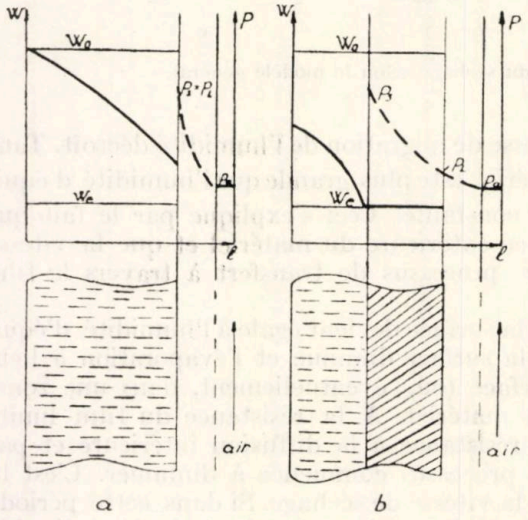


Fig. 2. — Le mécanisme du séchage selon le modèle homogène.

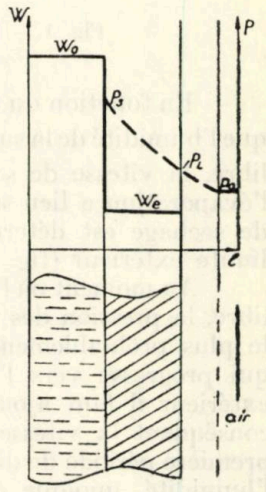


Fig. 3. — Le mécanisme du séchage d'après le modèle hétérogène.

Dans la période de diminution de la vitesse de séchage si l'humidité ne se déplace plus à l'état liquide ou se déplace très lentement, la surface ou la zone de séchage se dirige vers l'intérieur avec une vitesse approximativement constante tandis que la vitesse de séchage décroît continuellement.

L'épaisseur de la zone sèche qui se forme vers l'extérieur croît uniformément. On peut citer comme exemple le séchage des couches de granules de talc, d'alumine activée, des morceaux de faïence nonglasurée, etc.

Le modèle homogène, avec une seule période de diminution de la vitesse de séchage, diffère du modèle général puisqu'il lui manque le premier stade de diminution de la vitesse de celle-ci où, simultanément au déplacement de la zone de surface de séchage vers l'intérieur, a lieu aussi une migration appréciable de l'humidité à l'état liquide en sens inverse. Pour le modèle homogène la période de diminution de la vitesse de séchage est identique à celle de la deuxième période de diminution de la vitesse de séchage appartenant au modèle général.

2.3. Le modèle hétérogène

Un cas plus simplifié du modèle général est celui du modèle hétérogène. Ce modèle peut expliquer le mécanisme de séchage de ces matériaux qui présentent une seule période de séchage à vitesse continuellement décroissante. On peut citer comme exemple les tranches de pain de seigle, les plaques de gélatine, etc. À ces matériaux, conformément au modèle hétérogène, l'humidité ne migre pas à l'état liquide. Le séchage commence dès la surface du matériel, continue ensuite sur une interface qui sépare la zone humide de celle sèche. La surface de séchage, depuis le commencement et jusqu'à la fin du processus, se déplace vers l'intérieur. La diffusion externe et celle interne des vapeurs d'humidité peuvent être déterminées par le processus. Dans le matériel il existe deux zones : la zone sèche à l'extérieur et la zone humide à l'intérieur et entre celles-ci est située la zone de séchage, d'une épaisseur égale à zéro.

Dans la nature il y a un nombre réduit de matériaux dont le séchage peut être décrit à l'aide du modèle hétérogène, car pour la grande majorité des corps l'humidité peut se déplacer à l'état liquide. On peut expliquer cet aspet si l'on tient compte que le liquide mouille le matériel et les forces de capillarité sont puissantes. L'humidité ne migrera à l'état liquide que dans le cas où le matériel est liophobe ou lorsque le contenu d'humidité est réduit et les propriétés du matériel ne permettent pas la migration. Nous avons réussi par une technique expérimentale adéquate à obtenir une seule couche de granules dont le séchage est caractérisé par le modèle général et modifie ses propriétés afin que le séchage découle à une vitesse continuellement décroissante en pouvant être décrit par le modèle hétérogène.

Le phénomène du séchage des matériaux qui présente une seule période de séchage — la période de la baisse de la vitesse — peut être réproduit à l'aide d'un modèle physique formé d'une capillaire droite fermée à un des ses buts. L'écartement de l'humidité de la capillaire se produit avec une vitesse continuellement décroissante et à l'intérieur apparaissent deux zones — la zone sèche et la zone qui contient le liquide. La méthode de modélage à l'aide des capillaires sera développée dans les travaux futurs concernant les deux autres modèles aussi.

3. Théorie

Nous considérons une capillaire droite à l'intérieur d'un matériel, de longueur L (fig. 4), avec un rayon constant et fermé à un bout. La capillaire est complètement remplie de liquide. Parallèlement ou bout ouvert de la capillaire passe un courant d'air qui constitue l'agent de séchage. L'humidité va s'évaporer et la surface du liquide se retirera progressivement à l'intérieur de la capillaire. L'humidité évaporée de la surface du liquide diffuse par l'intérieur de la capillaire vers le bout ouvert puis par le film limite extérieur dans la masse de l'agent de séchage.

Un bilan de matériaux permet à établir la distribution de la pression partielle des vapeurs d'eau dans la portion de la capillaire d'où l'on a écarté l'humidité, sous la forme suivante :

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = D_v \nabla^2 p. \tag{1}$$

Si l'on considère le système quasi-stationnaire et l'on tient compte que la diffusion se produit d'après une seule direction, l'équation (1) peut se reduire, à savoir :

$$D_v \frac{\mathrm{d}^2 p}{\mathrm{d}l^2} = 0. \tag{2}$$

Les conditions limite écrites pour le bout ouvert de la capillaire et à la surface d'évaporation auront la forme :

$$\begin{cases} D_v \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}l} = k_g (p - p_a), & \text{pour } l = L; \\ p = p_s = p_0 \, \mathrm{e}^{-\alpha/r}, \left(\alpha = \dfrac{2M}{\rho RT}\right), & \text{pour } l = l_u. \end{cases} \tag{3}$$

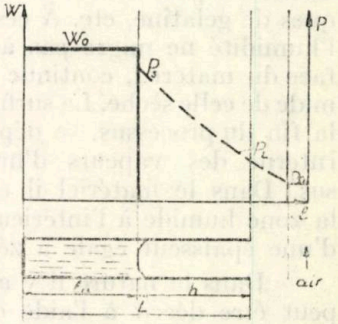


Fig. 4. — Le modèle physique.

Dans la première condition à limite on considère le coefficient effectif de diffusion D_v constant et dans la seconde condition à limite on tient compte du fait que dans le cas des microcapillaires la pression des vapeurs sur les surfaces courbes diffère de la pression des vapeurs sur des surfaces planes.

Des équations (2) et (3) on obtient la distribution de la pression partielle des vapeurs le long de la capillaire :

$$\frac{p}{p_0} = \mathrm{e}^{-\alpha/r} - \frac{Sh'(\mathrm{e}^{-\alpha/r} - p_a/p_0)}{1 + Sh'(1 - \lambda_u)} (\lambda - \lambda_u), \quad \left(Sh' = \frac{k_g L}{D_v}\right). \tag{4}$$

Ici Sh' est un nombre adimensionnel de la forme du nombre Sherwood, qui contient le coefficient de transfert extérieur et le coefficient effectif de diffusion intérieur, donc c'est un nombre qui compare la diffusion interne à celle externe. Nous l'avons appelé le comparateur Sherwood.

Dans le cas des macrocapillaires la pression des vapeurs sur la surface du liquide peut être considérée égale à celle qui se trouve sur la surface plane. L'equation (4) se simplifie en devenant

$$\frac{p}{p_s} = 1 - \frac{Sh'(1 - p_a/p_s)}{1 + Sh'(1 - \lambda_u)}(\lambda - \lambda_u). \tag{5}$$

Pour déterminer l'expression de la vitesse de séchage, on peut partir de l'équation de diffusion de F i c h, écrite sous la forme :

$$\frac{dG_a}{A\,d\tau} = -\frac{D_v}{RT} \cdot \frac{dp}{dl}. \tag{6}$$

Dans le cas de la capillaire :

$$dG_a = d[A\rho(L - l_u)] \tag{7}$$

et après substitution dans l'équation (6) on obtient :

$$U = -\rho \frac{dl_u}{d\tau} = -\frac{D_v}{RT} \cdot \frac{dp}{dl}. \tag{8}$$

En remplacant dp/dl, qui résulte des équations (2) et (3), on obtient :

$$U = \frac{\frac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}{1 + Sh'\left(1 - \frac{l_u}{L}\right)}. \tag{9}$$

La vitesse maximum de séchage est obtenue pour $l_u = L$:

$$U = U_M = \frac{k_g}{RT}(p_s - p_a). \tag{10}$$

La vitesse de séchage, sous forme adimensionnelle, est donneé par :

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + Sh'(1 - \lambda_u)}. \tag{11}$$

En représentant le rapport U/U_M en fonction de λ_u, pour différentes valeurs du comparateur S h e r w o o d, on obtient des courbes de la forme présentée dans la fig. 5.

Le temps courant de séchage est obtenu de l'équation (8), en résultant :

$$-\rho \frac{dl_u}{d\tau} = \frac{\frac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}{1 + Sh'(1 - l_u/L)}, \tag{12}$$

qui par séparation des variables et par intégration donne :

$$\tau = \frac{\rho(1 - l_u/L)\,[1 + Sh'(1 - l_u/L)]}{\frac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}. \tag{13}$$

Le temps total nécessaire pour écarter l'entière humidité des capillaires s'obtient de l'équation (12) par la modification des limites d'intégration :

$$\tau_t = \frac{\rho L\,(1 + Sh'/2)}{\frac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}. \tag{14}$$

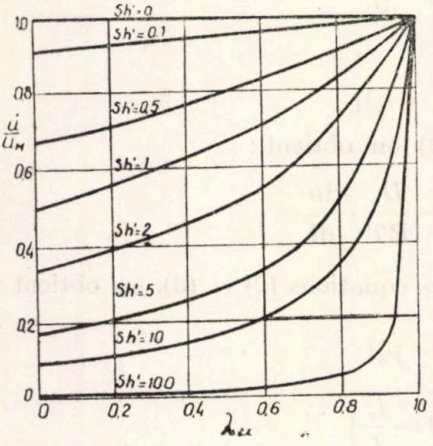


Fig. 5. — La variation de la vitesse de séchage en fonction de la hauteur du liquide pour différentes valeurs du comparateur Sherwood.

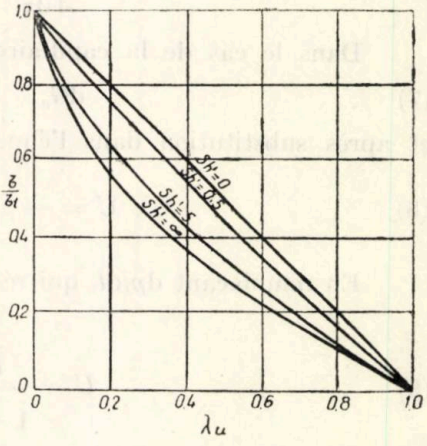


Fig. 6. — La dépendence du temps de séchage en fonction de la hauteur du liquide, pour diverses valeurs du comparateur Sherwood.

Le temps (adimensionnel) du séchage résulte du rapport des équations (13) et (14) sous la forme :

$$\frac{\tau}{\tau_t} = (1 - \lambda_u)\,[1 - \lambda_u Sh'/(2 + Sh')]. \tag{15}$$

Si l'on analyse l'équation (15) on observe que le temps adimensionnel de séchage est indépendant du diamètre des capillaires, dépend du critérium géométrique l_u et du comparateur Sherwood. On constate une même dépendance pour la vitesse adimensionnelle de séchage (équation (11)) où seulement l'influence du comparateur Sherwood est plus évidente (fig. 5).

Dans le domaine des valeurs petites du comparateur Sherwood, ($k_g < D_v$), c'est la diffusion externe qui est déterminante pour le processus, donc la vitesse de séchage est proche comme valeur de celle maximum. Pour des grandes valeurs du comparateur Sherwood, ($k_g > D_v$), c'est la diffusion interne qui est déterminante dans le processus; la vitesse de sechage diminue sensiblement pendant l'écartement de l'humidité.

4. Description de l'installation et des conditions de travail

Les recherches expérimentales ont été effectuées à l'aide de l'installation présentée dans la fig. 7. Elle est formée d'un sécheur *1*, avec une longueur de 5,25 m, prévu d'une chambre de séchage *2*, et une chambre de chauffage de l'air *3*. À l'aide des clapets *11* pour séchage on peut introduire de l'air frais, recirculé ou mélangé. Le ventilateur *4* a permis que le débit d'air puisse être varié dans de larges limites. Pour la réduction de la turbulence de l'air, avant la chambre de séchage il y a une portion droite du sécheur avec une longueur approximativement de 4 m. La température dans la chambre de séchage a été réglée à l'aide d'un termorégulateur constitué par un thermomètre de contact *6* et le relais *9*. On a pu varier la température de l'agent de séchage entre 30° et 80°C. Les recherches ont été effectuées à la température de : 32°, 40°, 50°, 60°, 70° et 80°C. La vitesse de l'air a été mesurée à l'aide du tube Pitot-Prandtl *8* et du micromanomètre avec tube incliné *10*. On a travaillé avec des vitesses comprises entre 0,4 et 4 m/s. L'humidité relative a été déterminée à l'aide d'un psychromètre *12*.

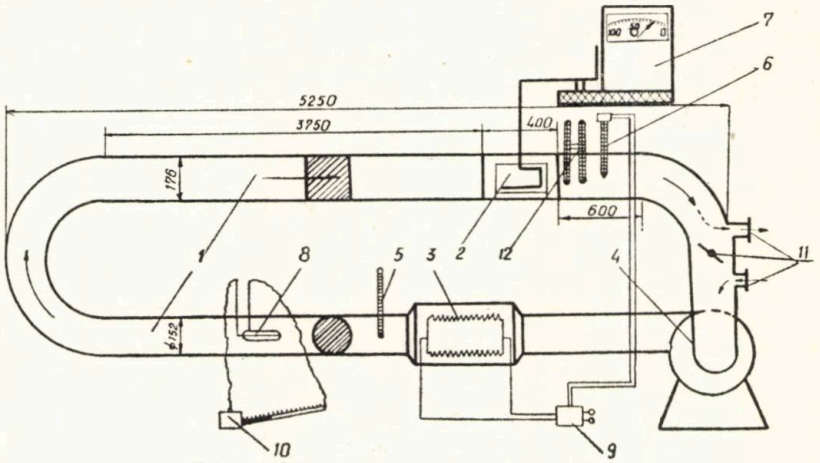


Fig. 7. — Le schema de l'installation : *1*—sécheur, *2*—chambre de séchage, *3*—calorifère, *4*—ventilateur, *5*—thermomètre, *6*—thermomètre de contact, *7*—balance, *8*—tube Pitot-Prandtl, *9*—relais, *10*—micromanomètre, *11*—clapet, *12*—psychromètre.

Une série de déterminations expérimentales ont été effectuées avec un set de cinq capillaires avec le diamètre de : 0,07 ; 0,32 ; 0,62 ; 1,0 et 1,57 mm. Le niveau du liquide dans les capillaires a été lu à l'aide d'un cathétomètre. Les capillaires ont été couvertes par un manchon textile qui a été humecté sans interruption de la sorte que la température du liquide dans la capillaire soit égale à la température du thermomètre humide. Les expériences ont été effectuées à des différentes températures et vitesses de l'agent de séchage.

Le séchage des couches de granules s'est effectué sur un plateau parallèlepipédique monté dans une couche épaisse thermoisolatrice, formée de liège. Comme matériel de séchage on a utilisé du sable quartzeux traité avec une solution de 3,5% paraffine dans du tétrachlorure de carbone et du sable quartzeux naturel, de granulation 0,9 et 0,65 mm. Pour établir la variation d'humidité du matériel en temps on a employé une balanec à un seul plateau 7, auquel on a accroché l'épreuve. Sur la même installation on a effectué des déterminationt du coefficient de transfert de masse et du coefficient effectif de diffusion. On a déterminé le coefficient de transfert de masse autant au séchage des couches de matériel sur le plateau que sur les capillaires. Pour déterminer le coefficient de transfert de masse on a rempli complètement le plateau et on a mesuré en temps la quantité d'eau écartée. La même expérience a été effectuée sans l'écoulement de l'air.

Le coefficient effectif de diffusion a été déterminé à l'aide d'un dispositif, on a maintenu le niveau du liquide constant et on a déterminé la quantité d'humidité écartée en temps, à vitesse constante.

5. Résultats expérimentaux

La vitesse avec laquelle on écarte l'eau de la capillaire dépend du diamètre de celui-ci, de la température et apparemment de la vitesse de l'air. Les courbes de variation de la hauteur h, où le liquide est écarté, en fonction de temps, ont généralement la même forme pour toutes les conditions de travail.

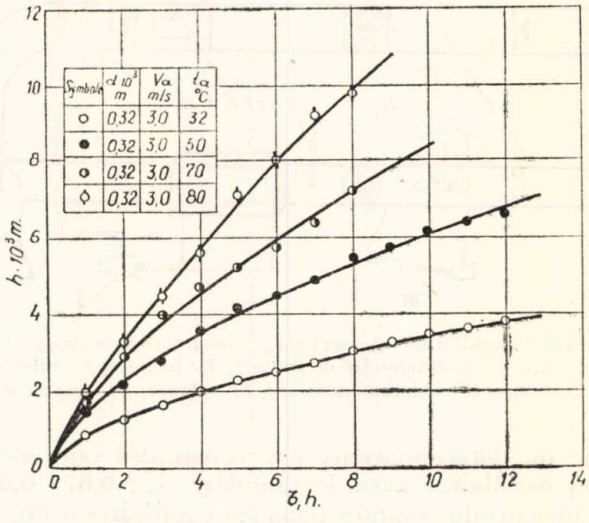


Fig. 8. — La variation de la hauteur du liquide évaporé en fonction du temps.

Dans la fig. 8 sont tracées quatre courbes de variation de la hauteur du liquide évaporé en fonction du temps, dans une capillaire avec le diamètre de 0,32 mm, pour une vitesse de l'air de 3 m/s et pour quatre tem-

pératures de l'agent de séchage. La vitesse de diminution du niveau du liquide est fortement influencée par la température de l'agent de séchage. Les résultats d'autres déterminations expérimentales ont été exprimées sous forme de la dépendence de la vitesse de séchage en fonction du temps.

Sur la fig. 9 on a représenté la variation de la vitesse de séchage en temps, à trois températures différentes et à la même vitesse de l'air dans des capillaires avec le diamètre de 0,32 ; 0,62 et 1,0 mm. On remarque, dans le premier intervalle, une forte diminution de la vitesse de séchage, conséquence de l'apparition, à côté de la résistance à la diffusion externe, de la résistance à la diffusion par la capillaire.

La dernière résistance croît au fur et à mesure que le niveau du liquide diminue et devient prédominante dans le processus.

La vitesse de l'air influence aussi la vitesse d'évaporation comme il s'ensuit de la fig. 10. Les résultats obtenus mettent en évidence, dans tous les cas, une diminution de la vitesse d'évaporation en même temps que l'augmentation de la vitesse de l'air. Cette constatation vient en contradiction avec la théorie du transfert de masse, pourtant dans ce cas-ci un pareil phénomène peut être expliqué. Au séchage des matériaux sous forme de couche l'augmentation de la vitesse de l'air mène à l'augmentation de la vitesse de séchage dans la période de vitesse constante. Dans ces conditions l'humidité de l'intérieur se déplace à l'état liquide vers la surface et c'est la diffusion externe qui est déterminante.

Dans ce cas-ci (la période avec vitesse constante) c'est la diffusion interne qui est la déterminante du processus, donc dans un pareil cas on devrait s'attendre à ce que la vitesse de l'agent de séchage n'influence pas le processus. Si l'on tient compte qu'on a travaillé avec des capillaires vêtues de matériel textile humecté, l'augmentation de la vitesse d'air conduit à l'intensification de la vitesse d'évaporation de l'humidité qui est sur le manchon textile et à la diminution de la température du liquide de la capillaire. Dans ces conditions la vitesse d'évaporation diminue en même temps que la vitesse de l'air. Pour vérifier cette conclusion on a effectué des expériences à deux vitesses de l'air différentes : 2,8 et 1 m/s avec une capillaire ayant un diamètre de 1,0 mm, non couverte de matériel textile.

Comme l'on peut remarquer de la fig. 11, l'évaporation n'est pas influencée par la vitesse de l'agent de séchage. L'influence négative mise en évidence par la fig. 10 est due à la diminution de la température d'évaporation.

La température de l'agent de séchage exerce une influence dominante sur l'écartement de l'humidité des capillaires. Les résultats expérimentaux représentés dans la fig. 12 en font l'évidence. De tous les cas il résulte une augmentation substantielle de la vitesse de séchage avec celle de la température.

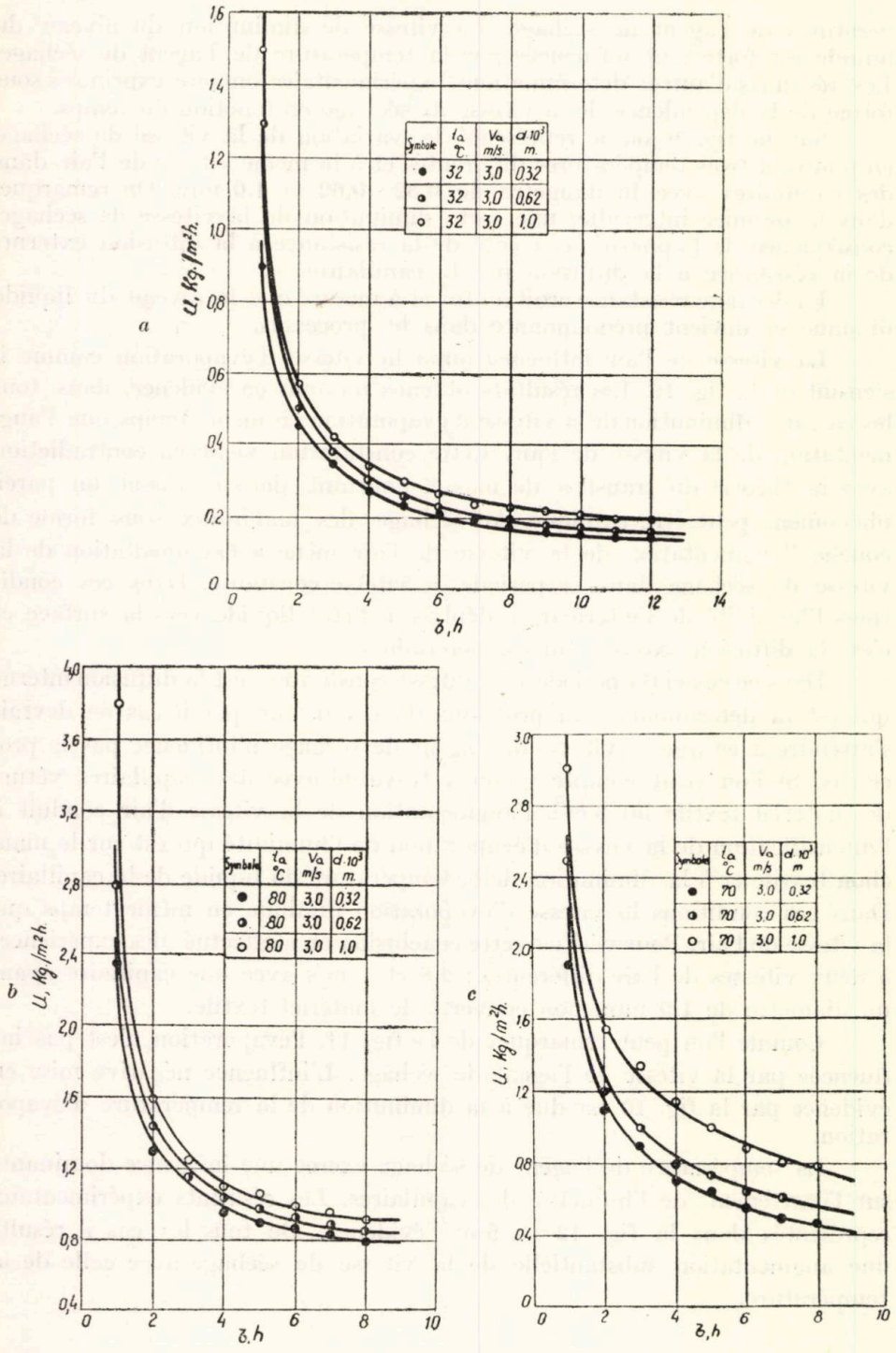


Fig. 9. — Variation de la vitesse de séchage en fonction du temps : a — $t = 32°C$, b — $t = 70°C$, c — $t = 80°C$.

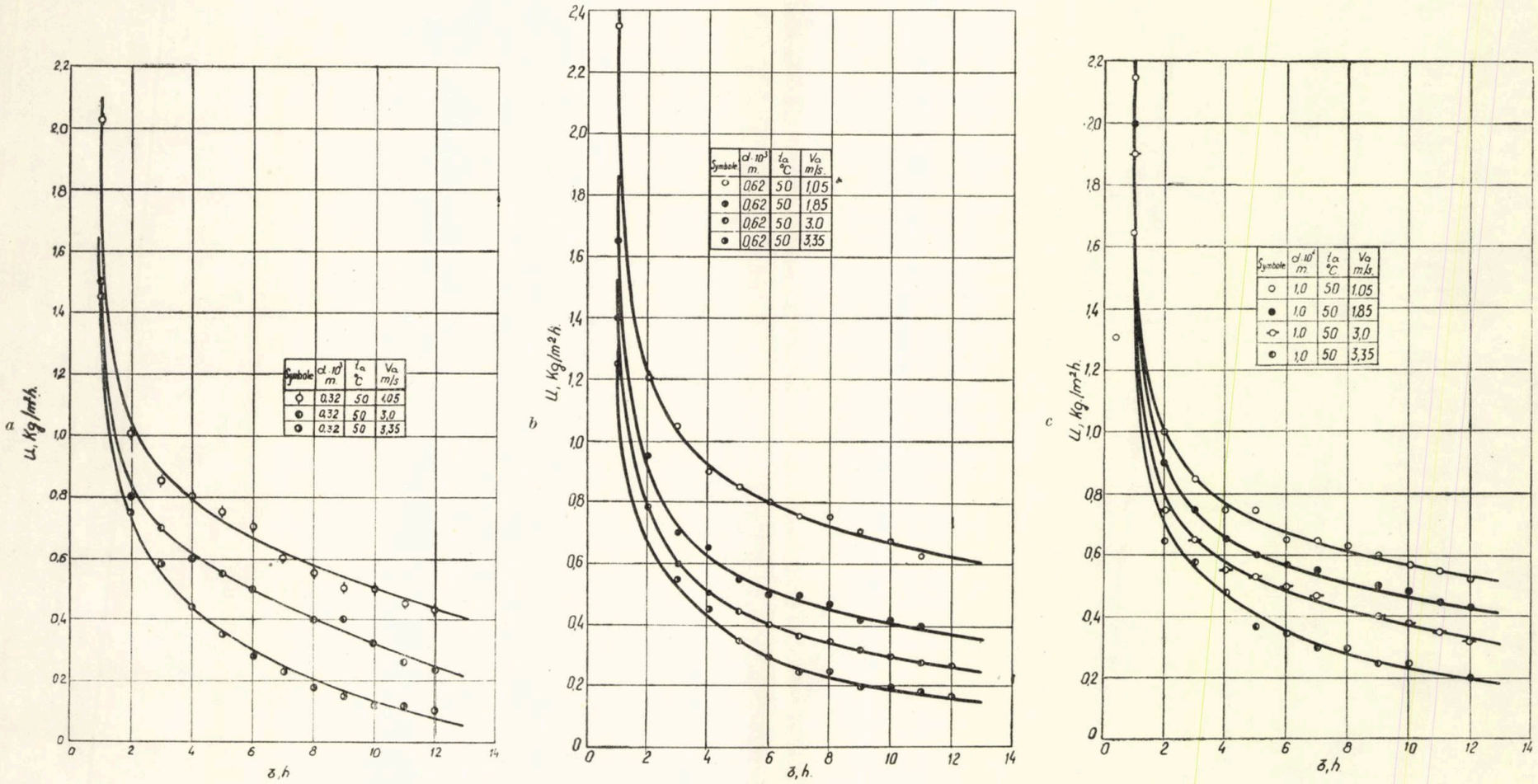
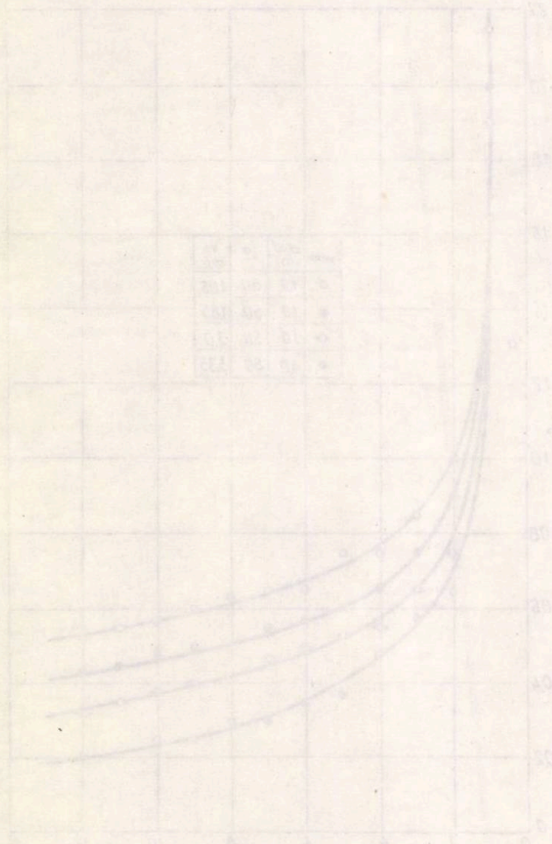
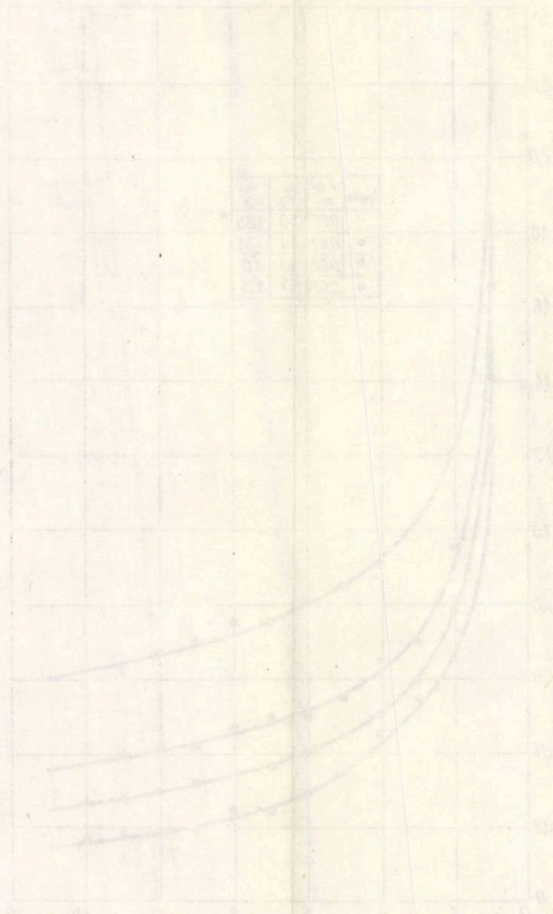
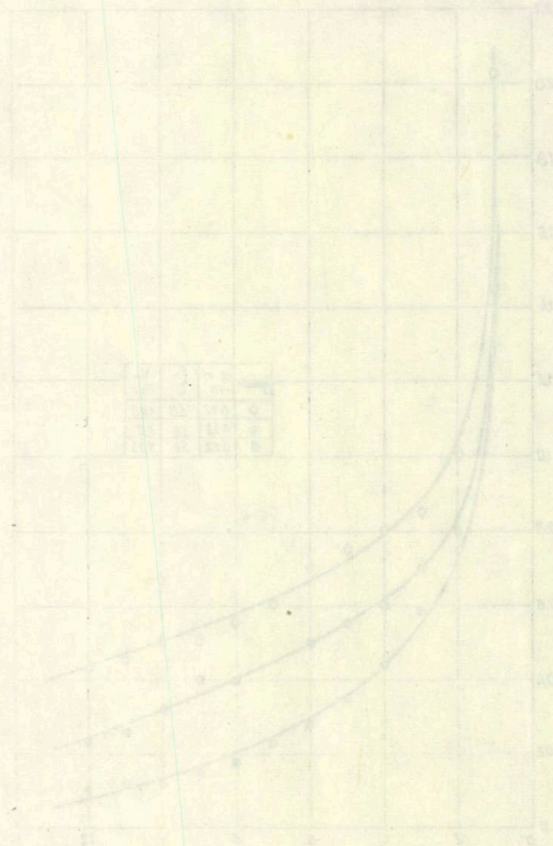


Fig. 10. — Variation de la vitesse de séchage (évaporation) en fonction du temps : a — $d = 0{,}32$ mm ; b — $d = 0{,}62$ mm ; $c = 1{,}0$ mm.







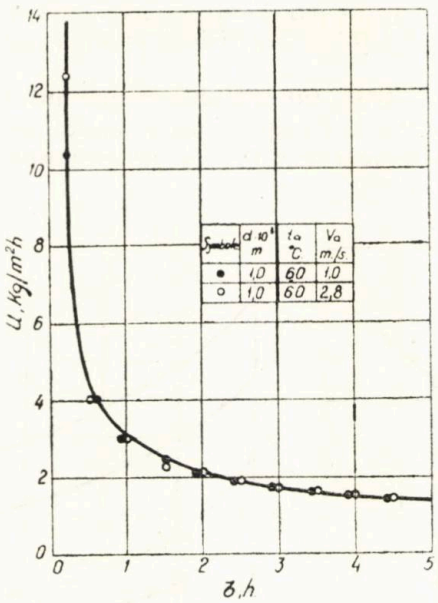


Fig. 11. — La variation de la vitesse d'évaporation en fonction du temps.

6. Détermination du coefficient de transfert de masse et du coefficient effectiv de diffusion

La comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales impose la connaissance des valeurs du coefficient de transfert de masse et du coefficient effectif de diffusion qui intervient dans l'équation (11). Dans ce but on a déterminé le coefficient de transfert de masse pour les capillaires complètement remplies de liquide dont le niveau a été maintenu constant. En tenant compte de l'équation (10), on a travaillé avec deux capillaires de diamètre 0,62 et 1,57 mm et à des températures de l'air de 40° et 60°C. La quantité de liquide évaporée a été mesurée à l'aide d'une capillaire avec un diamètre plus petit, soudée à la capillaire avec laquelle on a réalisé les déterminations.

En partant des résultats expérimentaux on a établi la dépendance du nombre Sherwood et les nombres Reynolds et Schmidt.

Les dates sont disposées selon une droite dont l'équation est :

$$Sh = 2 + 9{,}1.10^{-2} Re^{0.65} Sc^{0.5}. \tag{16}$$

Dans le nombre Sherwood on a introduit comme longueur caractéristique le diamètre de la capillaire.

L'équation que nous avons établie a une forme pareille à l'équation déterminée par les autres chercheurs [2], [6], [7]. Ranz et Marshall [6] ont obtenu une équation semblable pour l'évaporation des gouttes de

divers liquides, vérifiée ensuite par d'autres chercheurs aussi [2]. Dans l'équation proposée dans [2] et [6] le coefficient et les exposants des critériums diffèrent.

T o e i et collaborateurs [8] ont obtenu une autre équation semblable pour le séchage des gouttes des suspensions aqueuses provenant de la poudre d'amidon dont le coefficient est 0,6 et les exposants de *Re* et *Sc* sont 0,5 et respectivement 0,33.

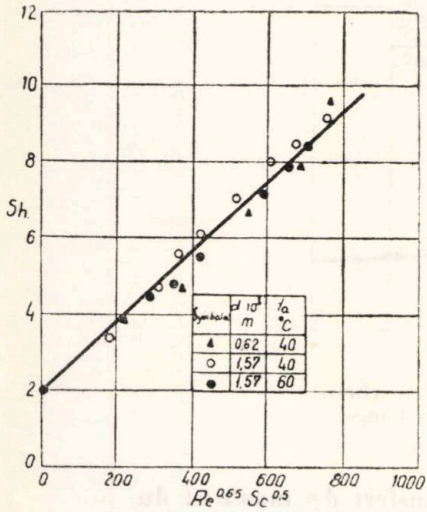


Fig. 13. — La variation du nombre S h e r w o o d en fonction du produit $Re^{0.65}\,Sc^{0.5}$.

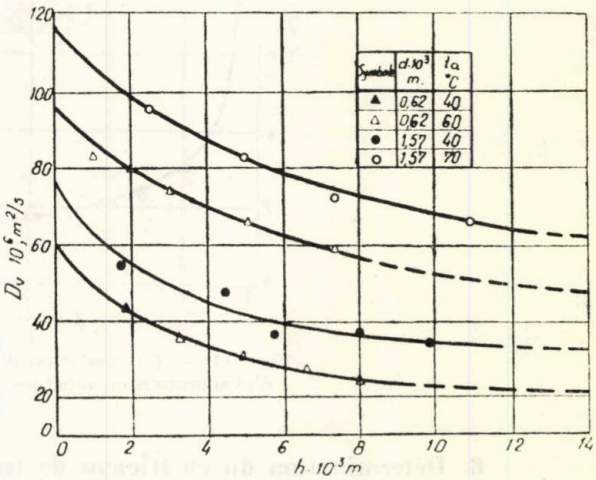


Fig. 14. — La variation du coefficient effectif de diffusion en fonction de la longueur de diffusion.

Le coefficient effectif de diffusion a été déterminé à l'aide des mêmes capillaires à la température de 40°, 60° et 70°C. Ces déterminations ont été effectuées avec l'installation décrite ci-dessus, à l'aide des capillaires où le niveau du liquide a été maintenu constant à de différentes distances du bout supérieur. La quantité de liquide évaporée a été mesurée à l'aide d'une capillaire ayant le diamètre plus petit et soudée à la première. La hauteur du liquide dans la capillaire a varié entre 0 et 11 mm.

Le coefficient effectif de diffusion a été calculé à l'aide de la relation [13]:

$$Na = \frac{pD_v}{hRT} \ln \frac{p_{a2}}{p_{a1}}. \tag{17}$$

Les résultats expérimentaux représentés dans la fig. 14 mettent en évidence le fait que le coefficient effectif de diffusion diminue avec la distance jusqu'à la partie supérieure de la capillaire. Dans tous les cas on a obtenu la même dépendance. Pour des distances plus grandes que 10...12 mm du bout ouvert de la capillaire le coefficient devient indépendant de la distance,

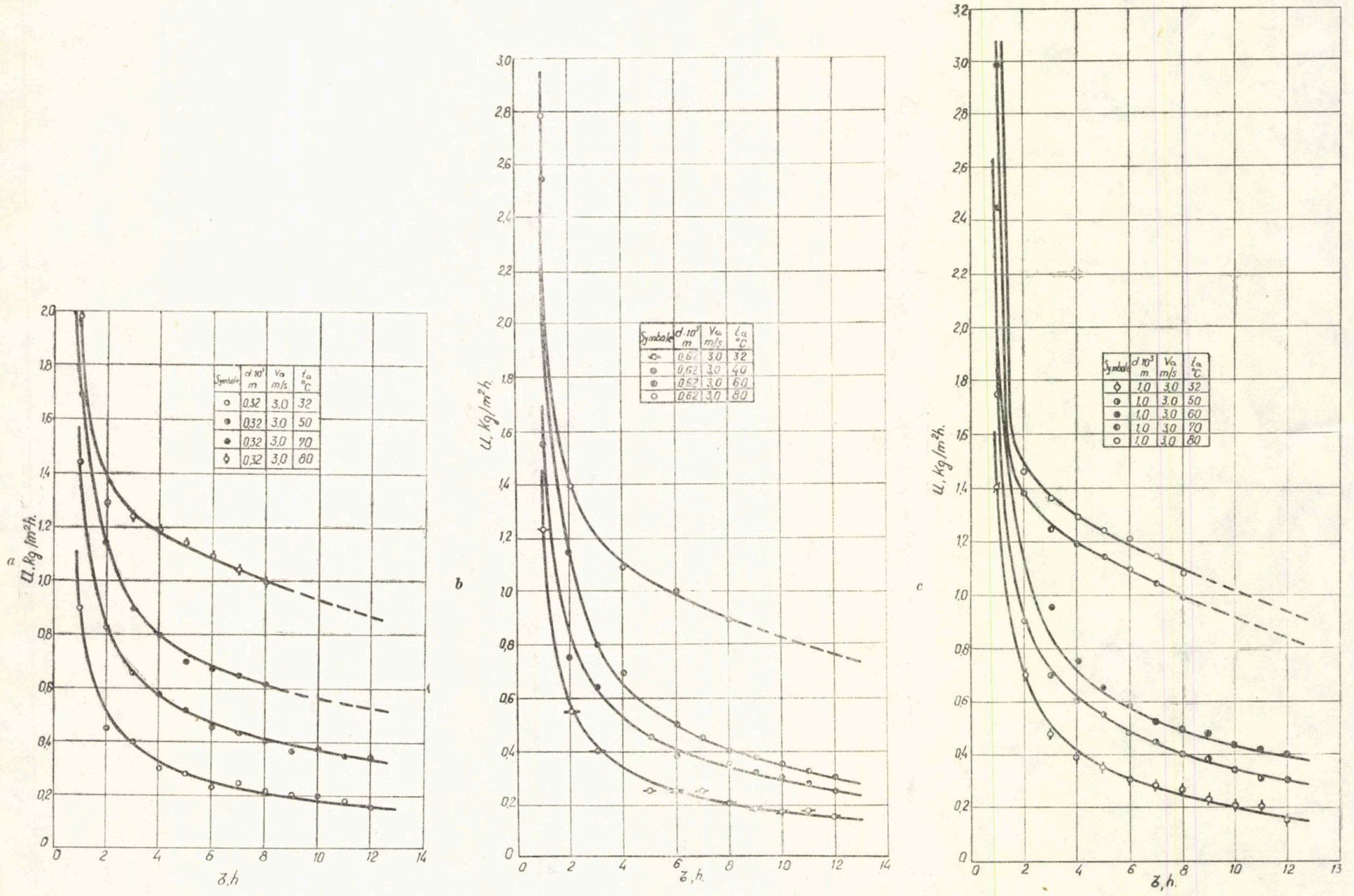


Fig. 12. — La variation de la vitesse de séchage (évaporation) en fonction du temps : a — $d = 0{,}32$ mm, b — $d = 0{,}62$ mm, c — $d = 1{,}0$ mm.

donc sa valeur demeure constante. On peut considérer que la diminution du coefficient effectif de diffusion avec la distance du bout supérieur serait due à la diminution de la diffusion convective et la valeur minimum représente le coefficient effectif de diffusion moléculaire.

La corrélation des dates expérimentales a été effectuée avec une nouvelle équation, empirique, exponentielle, qui contient les valeurs extrêmes du coefficient effectif de diffusion et un exposant :

$$D_v = D_{v\infty} + (D_{t0} - D_{v\infty})\, e^{-k_D h}. \tag{18}$$

Pour établir la valeur de l'exposant k_D on a représenté les dates dans un diagramme semilogarithmique (fig. 15). Les résultats s'inscrivent sur une famille de droites dont la pente représente l'exposant k_D recherché.

Les valeurs de l'exposant sont comprises entre 196 et 260, en fonction du diamètre de la capillaire et de la température de travail. L'augmentation des deux paramètres conduit à l'amplification du coefficient.

Dans le § **3** on a considéré la valeur du coefficient effectif de diffusion constante. Pour pouvoir corréler la théorie avec l'expérience on a repris cette démonstration en utilisant l'expression du coefficient effectif de diffusion donnée par l'équation (18). Le comparateur S h e r w o o d prend, dans ce cas, la forme :

$$Sh'' = \frac{k_g L}{D_{v\infty} + (D_{v0} - D_{v\infty})e^{-k_D h}}. \tag{19}$$

Dans l'équation (11) à la place du nombre Sh' intervient le nombre Sh''.

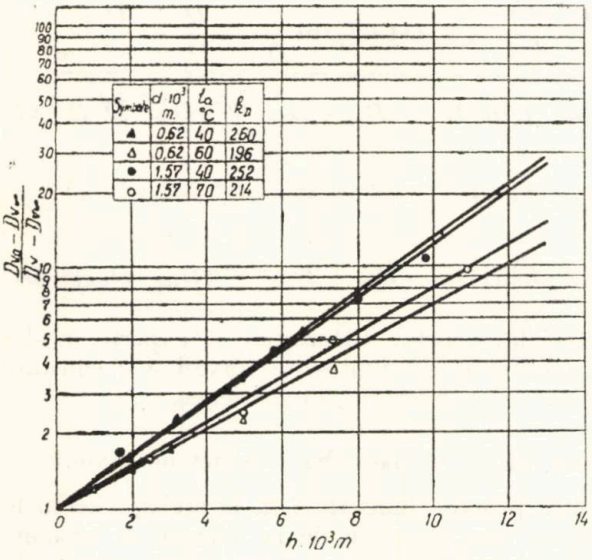


Fig. 15.— La dépendance du rapport $\frac{D_{v0} - D_{v\infty}}{D_v - D_{v\infty}}$ en fonction de la longueur de diffusion.

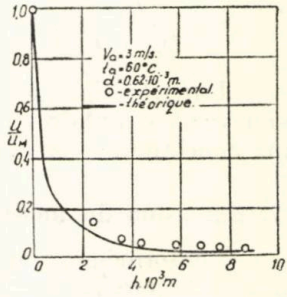


Fig. 16. — La corrélation des valeurs expérimentales avec celles théoriques.

La calcul du temps de séchage mène à des expressions plus compliquées, compte tenu de la forme exponentielle du coefficient effectif de diffusion :

$$\tau = \frac{k_g \rho}{u_M} \int_L^{L-h} \frac{h e^{k_D h}\, dh}{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D h}} - \frac{\rho h}{u_M}. \tag{20}$$

De la série qui apparaît dans l'expression de l'intégrale on n'a pris en cinsidération que les deux premiers termes. On obtient pour le temps courant de séchage une équation de la forme :

$$\tau = \frac{\dfrac{k_g \rho}{D_{v\infty} k_D^2} \left\{ k_D L \ln \dfrac{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D l_u}}{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D L}} + \right.}{\dfrac{k_g}{RT}(p_s - p_a)} +$$

$$+ \frac{\left. k_D (L - l_u) \ln \dfrac{D_{v0} - D_{v\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D l_u}} + \dfrac{D_{v\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty}} e^{k_D L} (1 - e^{-k_D (L - l_u)}) \right\} - \rho h}{\dfrac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}. \tag{21}$$

Sous forme adimensionelle, en calculant le temps total de séchage pour la condition $h = L$, il en revient :

$$\frac{\tau}{\tau_t} = \frac{k_D L \ln \dfrac{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D L \lambda_u}}{D_{v0} - D_{v\infty} e^{k_D L}} + k_D L (1 - \lambda_u) \ln \dfrac{D_{v0} - D_{v\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D L \lambda_u}}}{\dfrac{D_{V\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty}} (e^{k_D L} - 1) - k_D L \ln (D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D L})(D_{v0} - D_{v\infty}) - \rho L} +$$

$$+ \frac{\dfrac{D_{v\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty}} e^{k_D L} [1 - e^{-k_D L (1 - \lambda_u)}] - \rho L (1 - \lambda_u)}{\dfrac{D_{v\infty}}{D_{v0} - D_{v\infty}} (e^{k_D L} - 1) - k_D L \ln (D_{v0} - D_{v\infty} + D_{v\infty} e^{k_D L})(D_{v0} - D_{v\infty}) - \rho L}. \tag{22}$$

Dans la fig. 16 on a tracé les courbes théoriques et expérimentales pour deux capillaires et des conditions différentes de travail. On constate une concordance satisfaisante entre la théorie et l'expérience.

7. Extension du modèle hétérogène au séchage des couches de granules

Conformément au modélage proposé dans de § **2**, le séchage selon le modèle hétérogène est caractérisé par l'absence de la période de séchage avec une vitesse constante et l'existence seulement d'une seule période de diminution de la vitesse de séchage. Le mécanisme d'un pareil séchage s'explique par l'absence totale de la migration de l'humidité à l'état liquide.

Pour prouver ce mécanisme et toutefois qu'il est possible qu'une couche de granules sèche d'après le modèle hétérogène on a procédé de la sorte. En premier lieu on a soumis au séchage des couches de sable quartzeux de granulation 0,9 et 0,65 mm. Le séchage a eu lieu sur un plateau en matériel plastique avec les dimensions de 95 ×76 ×9 mm, isolé du point de vue thermique sur cinq parties par une couche de liège. Les résultats expérimentaux (fig. 17 — courbes *1* et *2*) mettent en évidence un mécanisme de séchage d'après le modèle général, c'est-à-dire une période de séchage de vitesse constante et deux périodes de diminution de la vitesse. La période de séchage à vitesse constante se caractérise par une migration maximum de l'humidité à l'état liquide.

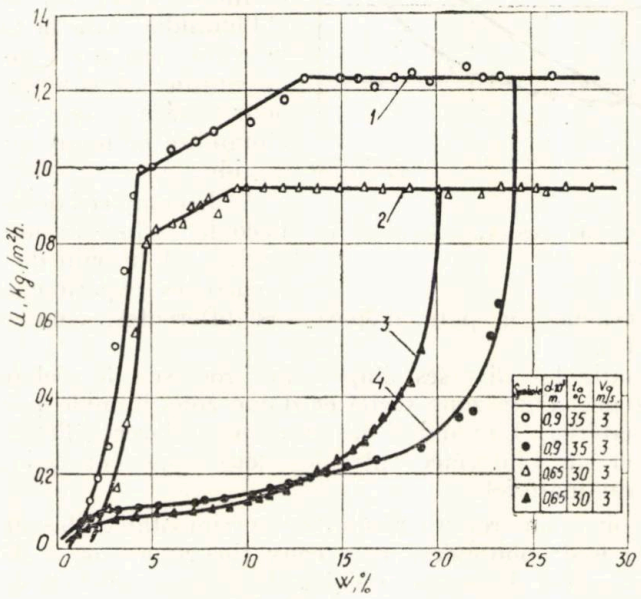


Fig. 17. — Les courbes de sechage du sable quartzeux.

Pour éliminer ce phénomène on a fait bouillir le sable dans une solution contenant 3,5% de paraffine dans du tétrachlorure de carbone, puis on l'a filtré et séché. Du point de vue macroscopique on n'a constaté aucune modification, mais la surface des granules est restée couverte d'une fine pellicule de paraffine, ce qui a conféré aux granules des propriétés hydrophobes. Les sables traités à la paraffine ont été mélangés avec de l'eau dans une telle proportion pour que l'humidité de ceux-ci soit de beaucoup plus grande que la première humidité critique. Par exemple, du sable de granulation 0,9 mm, qui a la première humidité critique de 12%, on a préparé un mélange ayant l'humidité de 27,8%, et du sable granuleux de 0,65 mm, dont la première humidité critique est de 9,4%, on a préparé un mélange avec l'humidité de 19,4%.

Ces mélanges, soumis au séchage, ont fournit des courbes de vitesse de séchage qui mettent en évidence le mécanisme hétérogène, c'est-à-dire la vitesse de séchage est continuellement décroissante (fig. 17 — courbes *3* et *4*).

En considérant les résultats obtenus à l'aide des capillaires et des couches de sable hydrophobisées on peut conclure que dans les deux cas le séchage découle selon le modèle hétérogène. En ce qui concerne les couches situées à l'intérieur du matériel deux zones se forment : une zone sèche et une autre humide. L'évaporation a lieu à la limite entre les deux zones et l'humidité dans la zone humide ne varie pas sur l'épaisseur. Ce mécanisme est valable seulement pour le séchage des matériaux où l'humidité ne migre pas à l'état liquide.

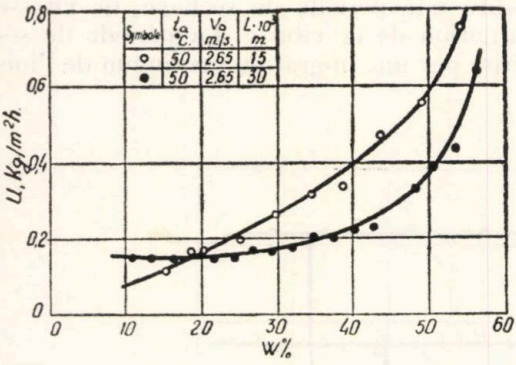


Fig. 18. — Les courbes de séchage des morceaux de pain de seigle.

Un matériel dont le séchage découle selon le modèle hétérogène est le pain de seigle. Les recherches expérimentales effectuées sur des tranches de pain, d'épaisseurs différentes, confirment cette hypothèse (fig 18).

Si l'on étudie les diverses étapes du processus de séchage on peut constater l'existence d'une zone sèche et d'une zone humide par la dureté différente du matériel. L'humidité ne peut pas migrer à l'état liquide et le séchage a lieu sur l'interface entre les deux zones et qui se déplace vers l'intérieur du matériel.

Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus avec des couches de sable hydrophobisées, avec ceux théoriques, on a déterminé le coefficient de transfert de masse à l'aide du plateau où l'on a fait le séchage mais rempli cette fois complètement d'eau. Par pesage on a calculé la quantité d'eau évaporée en fonction du temps. Les résultats expérimentaux ont été interprétés et représentés sous la forme de la dépendance du nombre Sh en fonction du produit $Re^{0,75}Sc^{0,5}$, dans la fig. 19.

Dans le nombre Sh on a introduit comme grandeur caractéristique la longueur du plateau.

Les données s'inscrivent selon une droite dont l'équation est :

$$Sh = 2 + 0{,}082\, Re^{0,75}Sc^{0,5}. \tag{23}$$

En partant des dates expérimentales on a calculé le coefficient effectif de diffusion pour la couche de granules en considérant que celui-ci ne varie pas sur l'épaisseur de la couche. On a trouvé la valeur $D = 66{,}10^{-6}$ m²/s.

Dans la fig. 20 est représentée la dépendance entre la vitesse de séchage, qui est exprimée sous forme adimensionnelle, et l'humidité de la

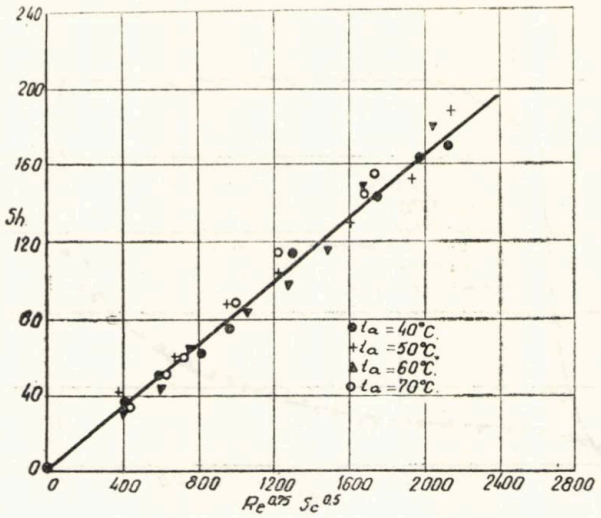


Fig. 19. — Variation du nombre *Sh* en fonction du produit $Re^{0,75}\ Sc^{0,5}$.

couche obtenue par voie expérimentale avec des couches de sable nature (courbes *1*) et hydrophobisé (courbes *2*). Sur le même graphique sont tracées les courbes théoriques, établies pour le modèle hétérogène. On remarque une bonne concordance entre la théorie et l'expérience. Quant à la courbe *1* (fig. 20) on met en évidence, sur un certain domaine, une différence entre les dates expérimentales et les résultats théoriques. Cette différence pourrait être atribuée au fait que le coefficient effectif de diffusion à travers la couche est variable, ce qu'on n'a pas fait ressortir par voie expérimentale.

8. Discussions

Le modélage du processus de séchage présente une importance toute particulière pour le calcul des outillages avec lesquels on effectue l'opération. Un modélage ne devient possible que lorsqu'on connaît le mécanisme intime du processus. Dans la série des recherches théoriques et expérimentales que nous avons commencées en partant des données accumulées jusqu'à présent nous essayons de fournir une réponse plus proche de la réalité dans ce processus compliqué.

Le séchage est une opération des plus complexes parce qu'il constitue une superposition de processus élémentaires comme : la transformation du liquide en vapeurs, la diffusion des vapeurs à travers la couche de matériel et la couche limite extérieure, le transfert de chaleur de l'agent thermique extérieur et à travers la couche de matériel sèche, la migration de l'humidité à l'état liquide vers l'extérieur, la modification plus ou moins accentuée de la structure de la couche par suite des contractions qui ont

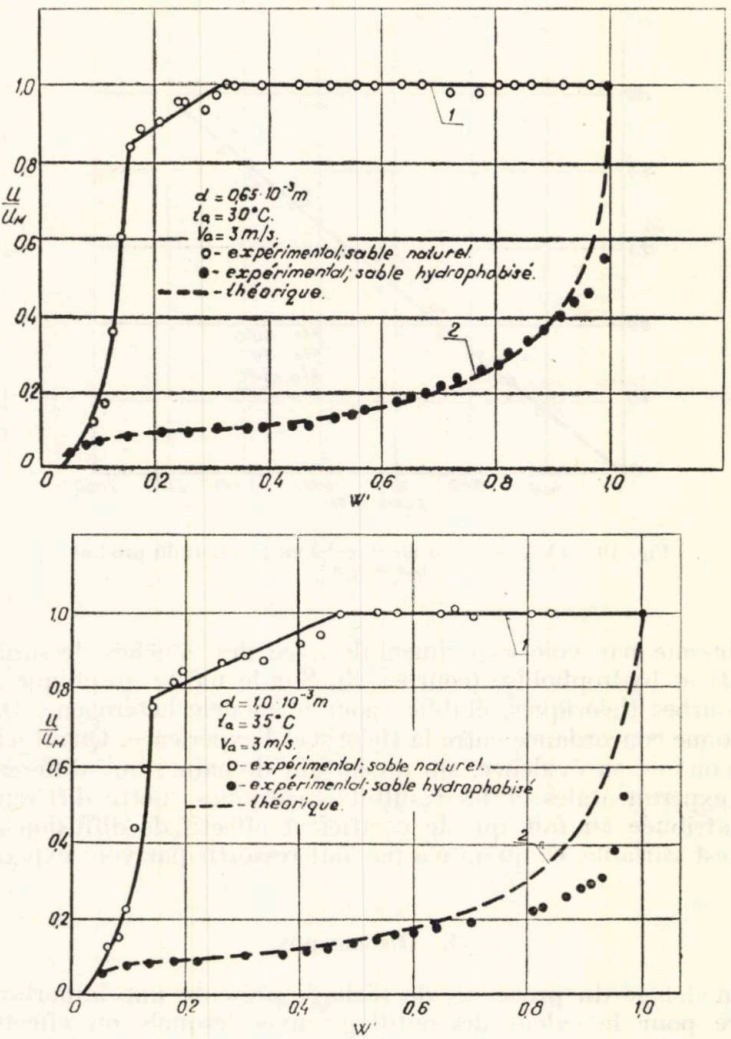


Fig. 20. — La comparaison des résultats théoriques avec ceux expérimentaux au séchage des couches de sable quartzeux hydrophobisé.

lieu pendant le séchage, etc. Dans nos recherches tous ces problèmes seront abordés successivement afin qu'on puisse présenter finalement une image complète du mécanisme dans le processus global.

Si l'on analyse les données discutées dans ce travail il s'ensuit que le rôle le plus important dans le mécanisme selon lequel se développe le processus de séchage revient à la migration de l'humidité à l'état liquide. Il existe des matériaux où l'humidité migre et ce sont les plus nombreux et des matériaux auxquels cette migration est inexistante et qui présentent le mécanisme

de séchage le plus simple. Le modèle qui décrit ce mécanisme a été nommé modèle hétérogène. En conformité avec celui-ci l'évaporation a lieu sur une surface qui progresse successivement vers l'intérieur du matériel. Dans celui-ci, durant tout le processus de séchage, il se trouve une zone sèche sur le côté baignée par l'agent de séchage et une zone humide intérieure. L'évaporation a lieu sur l'interface de ces deux zones.

De ce que nous avons exposé ci-dessus il résulte que nous avons considéré seulement le processus de transfert de masse, c'est-à-dire la diffusion interne et externe des vapeurs. Parce que ces processus élémentaires ont lieu en série, l'un d'entre eux ou tous les deux peuvent être déterminants.

Pour mettre en évidence le processus élémentaire déterminant on a introduit le comparateur S h e r w o o d, un nombres adimensionnel qui compare la vitesse de la diffusion externe avec celle de la diffusion interne. En fonction de la vitesse du comparateur on peut établir le processus élémentaire déterminant. Par exemple si dans l'équation (5) on note $p = p_L$ pour $\lambda = 1$ et on l'écrit cette équation sous la forme :

$$\frac{p_L}{p_s} = 1 - \frac{1}{p_s} \cdot \frac{p_s - p_a}{1 + 1/Sh'(1-\lambda_u)}, \tag{24}$$

il ressort que $p_L = p_a$ si le comparateur S h e r w o o d a une grande valeur. Pour de très grandes valeurs du comparateur S h e r w o o d il s'ensuit que $p_L = p_s$, donc c'est la diffusion externe qui est la déterminante du processus.

Le modèle physique qui met en évidence le mécanisme du séchage des matériaux où l'humidité ne migre pas à l'état liquide est formé d'une capillaire droite fermée à un bout. En écartant l'humidité on obtient des courbes continuellement décroissantes. Les mêmes résultats ont été obtenus également avec des matériaux naturels ou des couches granulaires hydrophobisées. Dans tous ces cas c'est la diffusion interne qui est déterminante dans le processus. La diffusion externe peut influencer le processus global seulement pour un bref délai depuis le commencement du séchage.

Comme il ressort du présent travail, le modélage du processus de séchage, que nous avons proposé, mène à de bons résultats. Pourtant de petites différences apparaissent entre les résultats expérimentaux et ceux théoriques. Les différences sont dues, en premier lieu, à la variation des coefficients effectifs de diffusion avec l'épaisseur de la couche et la température. Ces variations n'ont pas pu être determinées dans tous les cas.

L'extension des résultats théoriques établis pour le modèle physique aux couches de granules a mené à des résultats satisfaisants. Par conséquent il est logique à considérer qu'en utilisant d'autres modèles physiques nous pourrions expliquer le mécanisme du séchage pour tous les matériaux.

Notations

D — coefficient de diffusion, [m²/s],
D_v — coefficient effectif de diffusion des vapeurs d'eau, [m²/s],
D_{v0} — coefficient effectif de diffusion dans la capillare (valeur maximum), [m²/s],
$D_{v\infty}$ — coefficient effectif de diffusion dans la capillare (valeur minimum), [m²/s],
d — diamètre de la capillare, [m],

d_{ech} — diamètre équivalent, [m],
h — hauteur sur laquelle le liquide s'est évaporé, [m],
M — masse molaire,
k_g — coefficient de transfert de masse, [m/s],
k_D — exposant caractéristique du coefficient de diffusion, [1/m],
L — longueur de la capillare ou l'épaisseur du matériel, [m],
l — longueur courante, [m],
l_u — hauteur du liquide dans la capillare, [m],
p — pression partielle des vapeurs d'eau, [N/m^2],
p_0 — pression des vapeurs sur la surface plane, [N/m^2],
p_a — pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air, [N/m^2],
p_L — pression partielle des vapeurs à la surface du matériel, [N/m^2],
p_s — pression de saturation des vapeurs d'eau, [N/m^2],
r — rayon de courbure de la surface du liquide dans la capillaire, [m],
R — la constante des gaz, [j/mol],
$Re = d_{ech} v_a/\nu$ — le nombre Reynolds,
$Sh = k_g l/D$ — le nombre Sherwood,
Sh' et Sh'' — le nombre comparateur Sherwood, (v. les équations (4) et (19)),
$Sc = \nu/D$—le nombre Schmidt,
t_a —température de l'air, [°C],
T — température absolue, [°K],
U — vitesse de séchage (évaporation), [kg/m^2 h],
U_M — vitesse maximum de séchage (évaporation), [kg/m^2 h],
v_a — vitesse de l'air, [m/s],
w — humidité, [%],
w_e — humidité d'équilibre, [%],
w_0 — humidité initiale, [%],
w — kg humidité restée/kg humidité initiale,
ν — viscosité cinématique, [m^2/s],
ρ — densité du liquide, [kg/m^3],
τ — temps, [s],
λ — épaisseur relative (l/L), [adimensionnel],
λ_u — longueur relative de la zone humide , [adimensionnel],
δ — épaisseur de la zone de séchage, [m].

Reçue le 30 mai 1973

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie organique et macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Bird R. B., Stewart E., Warren A., Lightfoot N. E., *Transport Phenomena.* 1960, 525.
2. Curievici I., Marinescu M., Vălu F., Bul. Inst. polit. Iaşi, **IV (VIII)**, *3—4* (1958).
3. Luikov A. V., Int. Chem. Eng., **6**, *2*, 319 (1966).
4. Лыков А. В., Шейман В. А., Кущ П. С., Слободкин Л. С., ИФЖ, **13**, *5*, 725 (1967).
5. Лыков А. В., *Теория сушки.* Изд. Энергия, М., 1968.
6. Ranz W. E., Marshall W. R. Jr., Chem. Eng. Progress, **48**, 141 (1952).
7. Toei R., Hiraoka M., Memoirs of the Faculty of Eng. Kyoto Univ., **XXIV**, Part 1 (1962).
8. Toei R. et al., Wakayama Meeting Soc. of Chem. Eng., Nov., 1958.
9. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto University, **25**, 116 (1963).
10. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto Univ., **25**, 457 (1963).
11. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto Univ., **26**, 208 (1964)
12. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto Univ., **27**, 218 (1965).
13. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto Univ., **27**, 303 (1965).
14. Тоеи Р., Оказаки М., ИФЖ, **9**, *3*, 464 (1970).
15. Tudose R. Z., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVI (XX)**, *1—2*, 241 (1970).
16. Tudose R. Z., Génie Chimique , **104**, *2*, 236 (1971).
17. Tudose R. Z., Cristian Gh., Rev. de chimie, **22**, *9*, 550 (1971).

CINETICA USCĂRII MATERIALELOR UMEDE

Nota I

Modelul eterogen

(Rezumat)

Se propune un model general al uscării pe baza căruia se poate explica mecanismul procesului. Alte două modele, ce decurg din acesta, pot explica mecanismul uscării materialelor care au numai perioada de scădere a vitezei de uscare (modelul eterogen) sau a materialelor care au o perioadă de uscare cu viteză constantă și una cu viteză descrescătoare (modelul omogen).

Procesul de uscare al materialelor care prezintă numai perioada de scădere a vitezei de uscare s-a modelat cu ajutorul unei capilare drepte închisă la un capăt.

Pe baza considerațiilor teoretice s-au stabilit ecuații pentru calculul vitezei și timpului de uscare a materialelor la care uscarea decurge după modelul eterogen. Pe cale experimentală s-au determinat coeficientul de transfer de masă și coeficientul efectiv de difuzie.

Extinderea rezultatelor teoretice stabilite pentru modelul fizic la straturi de granule a dus la rezultate satisfăcătoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secţia II
CHIMIE

D.K. 620.193.56 : 669.14

DIE KYNETIK DES KORROSIONSPROZESSES IM FALLE DES SYSTEMS STAHL UND VERDÜNNTE SALPETERSÄURELÖSUNG

VON

ŞT. IVĂŞCANU, I. GRIGORIU und FLORIN BANDRABUR

1. Vorwort

Vom Standpunkt der Struktur, erscheint gewöhnliches C - Eisen als eine intime Mischung aus reinen Eisenkörnchen, Zementitkörnchen und Verunreinigungen.

Die heterogene Struktur des Stahls bestimmt die Bildung einer großen Anzahl galvanischer Lokalelemente auf der Oberfläche im Kontakt mit irgendeinem Elektrolyt, die zur Zerstörung dieses Materials führen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Erweiterung der Anwendung mathematischer Modelierungstheorie im Falle des elektrochemischen Korrosionsprozesses im System Stahlverdünnte Salpetersäure studiert, wo sowohl der Stahl als auch der Elektrolyt im Ruhestand sind.

2. Die charakteristische Gleichungen

Die möglichen elektrochemischen Reaktionen sind die folgende:

a) In der Anodenzone:

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e, \tag{1}$$

$$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e. \tag{2}$$

b) In der Kathodenzone:

$$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}, \tag{3}$$

$$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 27 \text{ kcal}. \tag{4}$$

Der chemischen Analyse zu Folge, wurde festgestellt, daß die Eisenionen der Lösung nur als Fe^{3+} enthalten sind.

Die charakteristische Gleichung dieses Prozeßtyps kann in folgender Form geschrieben werden:

$$[\text{Fe} + \text{A}_1'']_s + [\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}]_l \rightarrow [\text{Fe}^{3+} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}]_{fl} + \\ + [\text{NO} + \text{NO}_2]_g + [\text{Fe} + \text{A}_1'']_s . \tag{5}$$

Auf Grund der Gleichungen (1)...(5) kann dieses System als Prozeßtyp Adsorbtion—elektrochemische Reaktion—Bildung und Wachstum der Gasbläschen angesehen werden. Die Struktur des Prozesses ist in Abb. 1 dargestellt [1]:

$$-T_{NO_3^-[]_{fl}} - \text{Adsorbtion}_{NO_3} - \text{Reaktion} - \begin{cases} -\text{Bildung der Gasbläschen}_{[]_g} \\ -\text{Transfer}_{Fe^{3+}_{[]_{fl}}} \end{cases}$$

fl — flüssige Phase

Abb. 1. — Die Struktur des Prozesses.

Der elementare Prozeß, der die gesammte Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls in verdünnter Salpetersäurelösung bestimmt, (der Fall wo Passivierungserscheinungen eintreten, wird nicht in Betracht genommen) kann ein elementarer makroskopischer Transferprozeß (Transfer der NO_3^- Ionen durch die flüssige Phase, Transfer der Fe^{3+} Ionen durch die flüssige Phase), ein elementarer Transformationsprozeß (Adsorbtion, elektrochemische Reaktion, Bildung und Wachsen der Gasbläschen) oder ein zusammengesetzter Transfer- und Transformationsprozeß sein.

Bei Anwendung der mathematischen Modelierungstheorie wurden folgende makrokynetische Modelle bestimmt [1]

$$-\frac{dn_{NO_3^-}}{S d\tau} = K_{Tr\,NO_3^-} C^v_{NO_3^-}, \tag{6}$$

$$-\frac{dn^{Fe^{3+}}}{S d\tau} = K_{Tr\,Fe3}\,[C^s_{Fe^{3+}} - C^v_{Fe3+}], \tag{7}$$

$$-\frac{dn_{NO_3^-}}{S d\tau} = K_r\,[C^s_{NO_3^-}]^p. \tag{8}$$

Bei Anwendung des Plattenmodells als Kontaktmodell, wurden auch die mathematischen Modelle, entsprechend den möglichen Modellen bestimmt (Gl, (6)...(8)) [2]:

$$\rho^* h \ln(1 - \eta_{Fe}) = K_{Tr\,NO_3^-} C^v_{NO_3^-} \tau, \tag{9}$$

$$\rho^* h \ln(1 - \eta_{Fe}) = K_{Tr\,Fe^{3+}} C^s_{Fe^{3+}} \tau, \tag{10}$$

$$\rho^* h \ln(1 - \eta_{Fe}) = K_r C^0_{NO_3^-} \tau, \quad p=1, \tag{11}$$

$$\rho^* h \frac{(1 - \eta_{Fe})^{1-p}}{1-p} = K_r\,[C^0_{NO_3^-}]^p \tau, \quad p \neq 1. \tag{12}$$

Für die Bestimmung des Gebietes in dem der Prozeß stattfindet (Transformations- oder Diffusionsprozeß) sind kynetische Daten ($\eta_{Fe} - \tau$) notwendig, die auf experimentellen Weg erhalten wurden.

3. Experimentelle Teil

Es wurde das Verhalten des OL 32 Stahls in 10% Salpetersäurelösung bei Temperaturen von 35°, 45°, 60°, 70°C studiert.

Die Proben, am Anfang mit Dimensionen 40 ×30 ×1,4 mm, wurden mechanisch gereinigt, mit metallographischem Papier verschiedener Feinheit abgeschleift, in alkaliner Lösung entfettet, dann mit 5% Schwefelsäurelösung dekapiert.

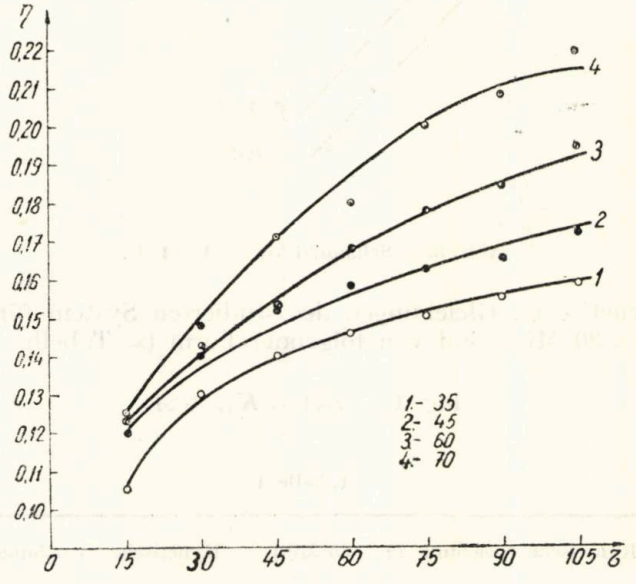


Abb. 2. — Die kynetische Kurven $\eta_{Fe} - \tau$.

Die Ergebnisse für die Aufzeichnung der kynetischen Kurven aus Abb. 2 wurden durch die gravimetrische Methode erhalten.

Die Analyse der kynetischen Kurven ergibt ein empfindlicher Einfluß des Temperatur aber nur für $\tau > 30$ Min.

Bei Anwendung der Methode der horizontalen Sektionen [3] wurde das Schaubild aus Abb. 3 aufgezeichnet, auf Grund dessen $E_a = 734$ Kcal/ /Mol bestimmt wurde. Dieser Wert der scheinbaren Aktievierungsenergie zeigt, daß im ganzen Zeitintervall der Korrosion der Stahlsproben, für die vier Temperaturen bei denen gearbeitet wurde, die Diffusionsprozeß als Grenzstadium für den Verlauf der Korrosionsprozeße sind.

Für den Nachweis der mathematischen Transfermodelle, wurde die Methode des Integrals angewendet [4].

Aus dem Schaubild $\log (1 - \eta_{Fe}) - \tau$ ersicht man (Abb. 4), das die Festsetzung der experimentellen Daten auf einer Geraden, das Gesetz nachweist daß einem makrokynetischen Transferprozesse entspricht.

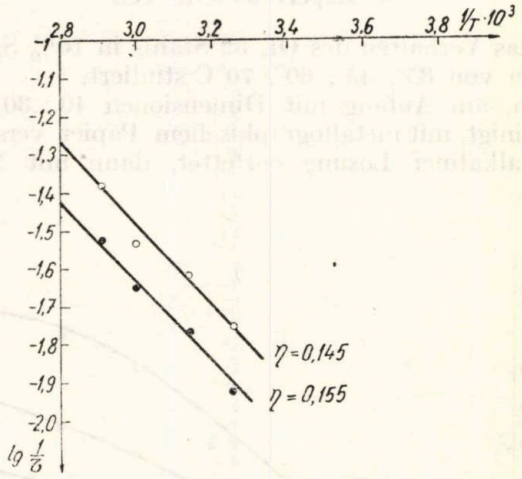


Abb. 3. — Schaubild $\log (1/\tau) - 1/T$.

Die kynetischen Gleichungen des studierten System für $\tau < 30$ Min, sowie für $\tau \geqslant 30$ Min, sind von folgender Form (s. Tabelle 1):

$$\log (1 - \eta_{Fe}) = K_{Tr} + A. \tag{13}$$

Tabelle 1

T °C	Kynetische Gleichung ($\tau \geqslant 30$ Min)	Kynetische Gleichung ($\tau < 30$ Min)
35	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 1{,}50.10^{-4}\,\tau + 0{,}0595$	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 7{,}4\,.\,10^{-4}\,\tau + 0{,}0388$
45	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 1{,}66.10^{-4}\,\tau + 0{,}0645$	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 9{,}26.10^{-4}\,\tau + 0{,}0382$
60	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 3{,}67.10^{-4}\,\tau + 0{,}0554$	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 9{,}63.10^{-4}\,\tau + 0{,}0381$
70	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 4{,}17.10^{-4}\,\tau + 0{,}0633$	$-\log (1-\eta_{Fe}) = 10{,}74.10^{-4}\,\tau + 0{,}0377$

Die Änderung des Transferkoeffizienten mit der Zeit, konnte durch Bildung einer Schichte mit größerer Ionenkonzentration Fe^{3+} in der Nähe der Elektrode, die Diffusion der NO_3^- Ionen zu den Kathodenzone bremst, erklärt werden.

Die Änderung mit der Temperatur des Transferkoeffizienten, kann durch das Wachsen der Ionenmobilität mit der Steigerung der Temperatur erklärt werden.

Die Analyse der kynetischen Kurven $\eta_{iFe} - \tau$ zeigt die Tatsache, daß diese Gleichungen unter folgender Form angesehen werden können:

$$\eta^{n}_{iFe} = K'_{Tr}\tau. \tag{14}$$

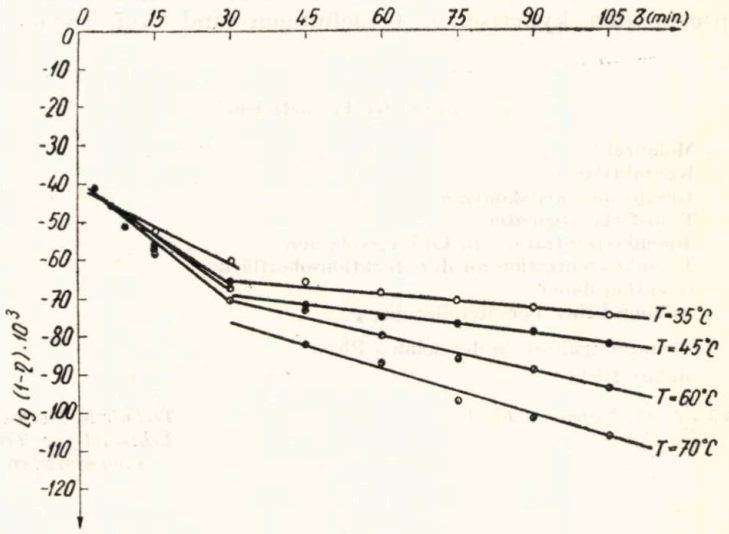


Abb. 4. — Schaubild log $(1-\eta_{iFe}) - \tau$.

Bei Anwendung des Schaubildes aus Abb. 5 wurden die kynetischen Gleichungen aus Tabelle 2 auf grapischem Weg festgesetzt.

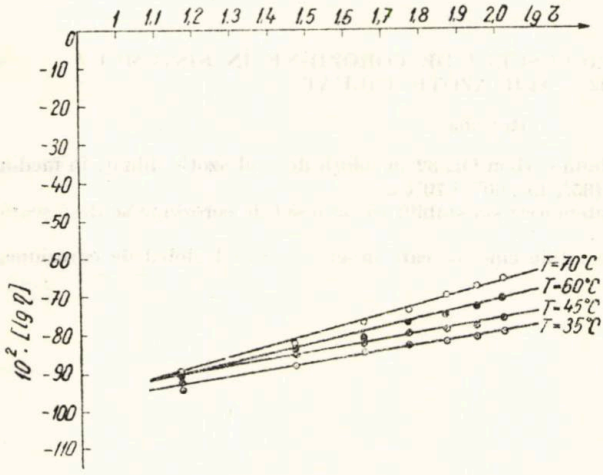


Abb. 5. — Schaubild log η_{iFe} — log τ.

Tabelle 2

T °C	Kynetische Gleichung
35	$\eta^{6,85}_{iFe} = 3{,}21.10^{-8}\,\tau$
45	$\eta^{6,1}_{iFe} = 2{,}10.10^{-7}\,\tau$
60	$\eta^{4,37}_{iFe} = 6{,}66.10^{-6}\,\tau$
70	$\eta^{3,75}_{iFe} = 3{,}16.10^{-5}\,\tau$

4. Schlußfolgerungen

Es wurde die Verhaltungsweise des C-Eisen OL 32 in 10% Salpetersäurelösung ohne Aufrühren, bei Temperaturen von 35°, 45°, 60° und 70°C, bei Anwendung mathematischer Modellierungstheorie, studiert.

Es wurde festgestellt, daß der Prozeß im Diffusionsgebiet stattfindet. Die entsprechenden kynetischen Gleichungen sind von Typus (12), bzw, (13).

Bedeutung der Formelzeichen

n — Molanzahl,
S — Kontaktfläche,
K_r — Geschwindigkeitskonstante,
K_{Tr} — Transferkoeffizienten,
C^v — Ionenkonzentration im Lösungsvolumen,
C^s — Ionenkonzentration an der Reaktionsoberfläche,
τ — Reaktionsdauer.
γ_{iFe} — Anfangsdichte der Metallprobe,
A_1'' — Verunreinigungen in der soliden Phase,
ρ^* — Molare Dichte.

Eingegangen am 25. November 1974

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für Technologie der anorganischen Stoffen

LITERATURVERZEICHNIS

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice.* EDP, Buc., 1972.
2. Ivăşcanu Şt., Grigoriu I., Rev. de coroziune, **1**, *4*, 215–216 (1971).
3. Grigoriu I., Ivăşcanu Şt., Metalurgia, **23**, *2* (1971); Ibid., **23**, *9* (1971).
4. Levenspiel O., *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică*, (Übersetzung aus dem Englischen). Ed. Tehn., Buc., 1967.

STUDIUL CINETICII PROCESULUI DE COROZIUNE ÎN SISTEMUL OL 32 – ACID AZOTIC DILUAT

(Rezumat)

S-a studiat comportarea oțelului carbon OL 32 în soluții de acid azotic diluat, în mediu fără agitare, la diverse temperaturi (35°, 45°, 60° și 70°C).

Utilizînd teoria modelării matematice s-a stabilit că procesul de coroziune se desfășoară în domeniul difuziunii.

De asemenea s-au stabilit ecuațiile cinetice care descriu procesul global de coroziune.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

C.Z. 66.094.3

CONTRIBUȚII LA MODELAREA PROCESULUI DE OXIDARE A OXIDULUI DE AZOT

NOTA I
ELABORAREA BILANȚURILOR TEORETICE ȘI REALE

DE

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU, I. BALASANIAN și B. ANTONIUC

1. Introducere

Procesul oxidării monoxidului de azot capătă o importanță deosebită datorită, în special, creșterii capacităților de producție a liniilor de acid azotic [1]. Această situație impune adîncirea cercetărilor de inginerie chimică referitoare la echilibrul și modelarea acestui proces. În literatură există lucrări consacrate cercetării termodinamice și cinetice a reacției de oxidare a monoxidului de azot [2] ... [5]; cercetările de inginerie chimică referitoare la procesul chimic industrial sînt, totuși, puțin numeroase [6], [7].

În această lucrare se adîncesc, din punctul de vedere al ingineriei chimice, cercetările consacrate desfășurării procesului de echilibru și folosirii datelor obținute pentru concretizarea posibilităților procesului. Valorile gradului de transformare teoretic a oxidului de azot, existente în literatură, nu permit analiza procesului industrial deoarece acestea se referă la un interval restrîns de variație a presiunii, temperaturii și compoziției inițiale. De asemenea, aceste valori s-au obținut fără a se lua în considerație existența bioxidului de azot în masa de reacție inițială [7], [8]. În prezenta lucrare, avînd în vedere faptul că liniile moderne de acid azotic lucrează la presiune și că procesul de oxidare intervine în mai multe etape ale fluxului tehnologic, se cercetează în intervale mult mai largi influența presiunii și compoziției inițiale asupra gradului teoretic de transformare. În acest cadru se precizează ecuațiile algebrice de bilanț de masă, ecuația echilibrului termodinamic și se analizează variația gradului teoretic de transformare cu ajutorul calculatorului. Final se compară gradul de transformare la echilibru cu cel determinat pe un reactor experimental, în aceleași condiții de presiune, temperatură și compoziție inițială.

2. Ecuațiile algebrice de bilanț și ecuația echilibrului termodinamic

În lucrarea de față s-a cercetat procesul de oxidare a oxidului de azot, proces tip amestecare moleculară—reacție, reprezentat prin ecuația caracteristică :

(1) $$[NO + O_2 + NO_2 + A'']_g \rightarrow [NO_2 + NO + O_2 + A'']_g,$$

procesele elementare de transformare posibile fiind [6]...[8]:

(2) $NO + {}_{1/2}O_2 \rightleftarrows NO_2$, (3) $NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$, (4) ${}_2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$.

Aplicînd procedeul de ortogonalizare Gram-Schmidt se remarcă faptul că cele trei ecuații stoichiometrice posibile sînt liniar independente. Pe baza cercetării termodinamice a reacțiilor de mai sus se demonstrează însă, în această lucrare, că la $T > 400°K$ se poate considera numai prima reacție ca fiind independentă. Această observație rezultă din fig. 1, unde sînt reprezentate rezultatele calculelor bazate pe cele mai recente date termodinamice din literatură [5].

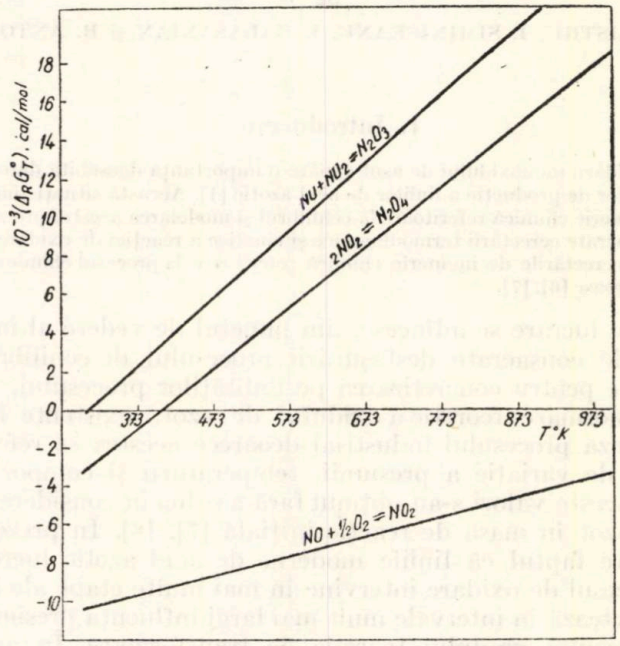


Fig. 1. — Variația entalpiilor libere de reacție cu temperatura.

Ecuațiile algebrice de bilanț ale componentelor pentru procesul reprezentat prin ecuația caracteristică (1) și reacția chimică independentă (2) sînt prezentate în tabelul 1.

Ecuația echilibrului termodinamic, obținută din ecuația constantei de echilibru și ecuațiile de bilanț din tabelul 1, are forma:

(5) $$A\eta_{NO}^3 + B\eta_{NO}^2 + C\eta_{NO} + D = 0,$$

unde:

Tabelul 1

Ecuațiile algebrice de bilanț de masă

Component	Compoziția în moli kmol/h	Compoziția în fracții molare kmol/kmo
NO	$n_{NO} = n^0_{NO}(1 - \eta_{NO})$	$x_{NO} = \dfrac{x^0_{NO}(1-\eta_{NO})}{1 - 0{,}5\, x^0_{NO}\,\eta_{NO}}$
O_2	$n_{O_2} = n^0_{O_2} - \dfrac{1}{2} n^0_{NO}\,\eta_{NO}$	$x_{O_2} = \dfrac{x^0_{O_2} - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO}}{1 - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO}}$
NO_2	$n_{NO_2} = n^0_{NO_2} + n^0_{NO}\,\eta_{NO}$	$x_{NO_2} = \dfrac{x^0_{NO_2} + x^0_{NO}\,\eta_{NO}}{1 - 0{,}5\, x^0_{NO}\,\eta_{NO}}$
N_2	$n_N = n^0_{N_2}$	$x_{N_2} = \dfrac{x^0_{N_2}}{1 - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO}}$
Total	$n_T = n^0_T(1 - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO})$	$\Sigma x_i = 1$

$$(6)\qquad \begin{cases} A = x^0_{NO}(1 - PK_p), \\ B = 2[PK_p(x^0_{NO} + x^0_{O_2}) + x^0_{NO} - 1], \\ C = -P[PK_p(x^0_{NO_2} + 4x^0_{O_2}) + x^0_{NO_2}(4 - x^0_{NO})], \\ D = 2[PK_p\, x^0_{O_2} - (x^0_{NO})^2]. \end{cases}$$

Pentru calculul constantei de echilibru, K_p, se poate utiliza ecuația propusă de Bodenstein [1]:

$$(7)\qquad \lg K_p = \lg \frac{p^2_{NO}}{p^2_{NO}\, p_{O_2}} = \frac{5\,749}{T} - 1{,}751 \lg T + 5.10^{-4} T - 2{,}839.$$

Valorile numerice ale lui K_p existente în literatură [4] precum și cele obținute prin calcul folosind date termodinamice recente [6] verifică satisfăcător ecuația (7).

3. Analiza desfășurării procesului la echilibru

Ecuația echilibrului termodinamic se folosește sub formă convenabilă calculului iterativ și anume:

$$\eta_{NO} = 1 - \frac{x^0_{NO_2} + \eta_{NO}}{\sqrt{K_p}} \sqrt{\frac{1 - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO}}{(x^0_{O_2} - 0{,}5x^0_{NO}\,\eta_{NO})P}}.$$

Sistemul constituit din ecuațiile (7), (8) s-a rezolvat pe un calculator FELIX C-256 în vederea găsirii valorilor numerice ale gradului teoretic de transformare pentru următoarele seturi de valori ale parametrilor P, T, $x^0_{NO_2}$, $x^0_{O_2}$ și $\dot{x}^0_{NO_2}$:

P = 1, 3, 5, 7, 9, 11 at.
T = 273°, 373°, 473°, 573°, 673°, 773°K.
x^0_{NO} = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,09 ; 0,10.
$x^0_{O_2}$ = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,06 ; 0,07 ; 0,08 ; 0,09 ; 0,10.
$\dot{x}^0_{NO_2}$ = 0,10 ; 0,20 ; 0,30 ; 0,40 ; 0,50 ; 0,60 ; 0,70 ; 0,80 ; 0,90 ; 1,00.

Intervalele largi studiate includ condițiile în care se desfășoară procesul în instalațiile industriale actuale. Organigrama de calcul este prezentată în fig. 2.

S-a obținut un număr mare de valori ale gradului teoretic de transformare corespunzătoare intervalelor de variație ale parametrilor menționate mai sus. În literatură există asemenea valori numai pentru condițiile [7]...[9]:

$\dot{x}^0_{NO_2}$ =0, P = 1 și 8 at; T = 273°...973°K ; x^0_{NO} = 0,0496 și $x^0_{O_2}$ = 0,0568.

Pentru condițiile precizate rezultatele obținute în această lucrare concordă cu cele existente.

Pentru a evidenția influența principalilor parametri asupra lui η_{NO}, în intervalele noi cercetate, în fig. 3...5 sînt prezentate datele cele mai semnificative pentru procesul real.

Din fig. 3 rezultă influența presiunii și temperaturii asupra gradului teoretic de transformare la x^0_{NO} = 0,03, $x^0_{O_2}$ = 0,05 și $\dot{x}^0_{NO_2}$ = 0,9. În aceste condiții se remarcă faptul că influența presiunii este puternică la T > 473°K. La temperaturi mai mici decît 523°K creșterea presiunii peste 7 at exercită o influență nesemnificativă asupra gradului de transformare la echilibru.

În fig. 4 se evidențiază influența concentrațiilor inițiale în oxid de azot și oxigen la T = 573°K, P = 5 at și $\dot{x}^0_{NO_2}$ = 0,9. Creșterea concentrației în oxigen, corelată cu concentrația în oxid de azot, reprezintă un factor important de creștere a gradului de transformare la echilibru.

În fig. 5 este reprezentată influența mărimii $\dot{x}^0_{NO_2}$ la 473°K, x^0_{NO} = = 0,03, $x^0_{O_2}$ = 0,05 și diferite presiuni. Creșterea raportului molar inițial $\dot{x}^0_{NO_2}$ de la 0,0 la 1,0 exercită o influență redusă asupra lui η_{NO} la presiuni mai mari decît 3 at.

4. Bilanțurile teoretice și reale ale procesului

Pentru elaborarea bilanțurilor teoretice și reale se precizează condițiile din reactorul experimental. Acestea sînt caracterizate prin valorile:

P = 3 at, T = 493°K, x^0_{NO} = 0,0354, $x^0_{O_2}$ = 0,0550, iar $\dot{x}^0_{NO_2}$ = 0,92.

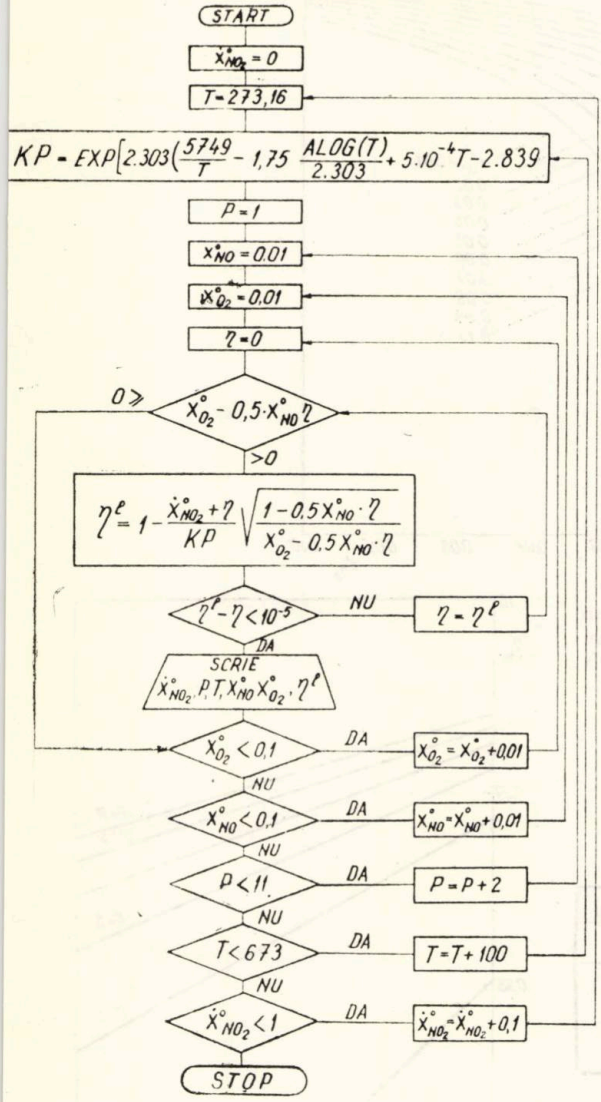


Fig. 2. — Organigrama de calcul

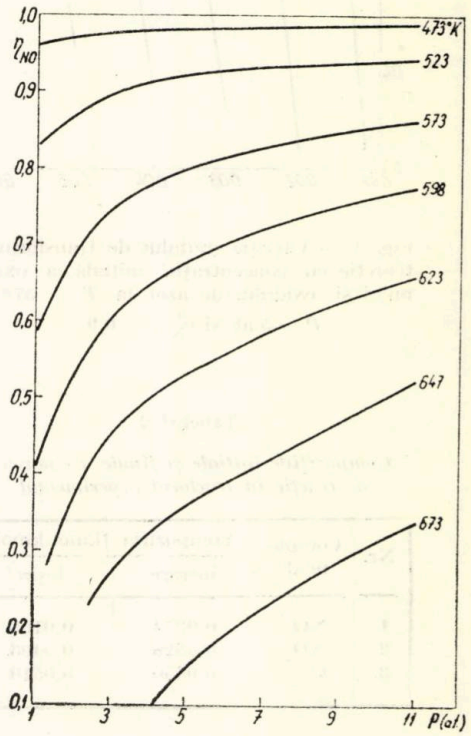


Fig. 3. — Influența presiunii și temperaturii asupra gradului teoretic de transformare la $x^0_{NO} = 0,03$, $x^0_{O_2} = 0,05$ și $x^0_{NO_2} = 0,9$.

În aceste condiții, folosind rezultatele obținute pe calculator, se obține pentru gradul teoretic de transformare, valoarea $\eta^{ech}_{NO} = 0,9550$.

Pentru elaborarea bilanțului real în aceleași condiții, s-au efectuat determinări experimentale ale compoziției inițiale și finale ale masei de reacție, obținîndu-se valorile concentrate în tabelul 2.

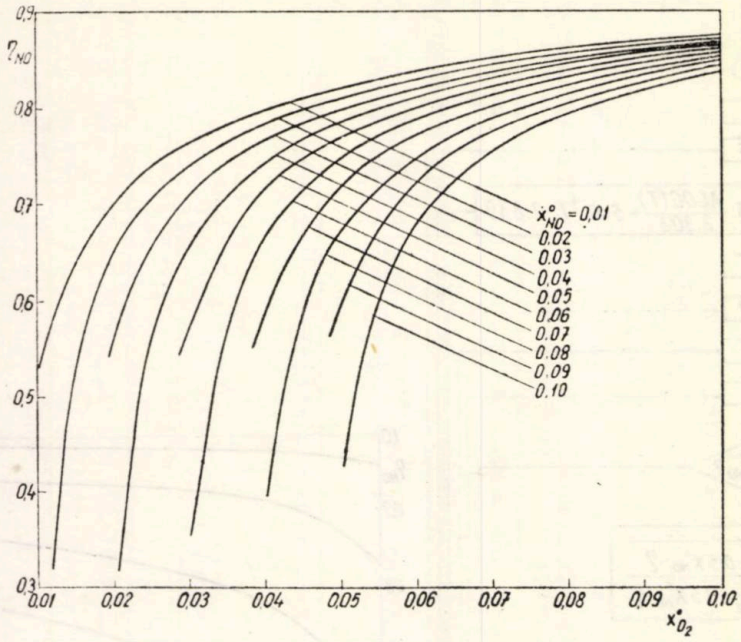


Fig. 4. — Variația gradului de transformare teoretic cu concentrația inițială a oxigenului și oxidului de azot la $T = 573°K$, $P = 5$ at și $x^0_{NO_2} = 0,9$.

Tabelul 2

Compozițiile inițiale și finale ale masei de reacție în reactorul experimental

Nr.	Component	Compoziția [kmol/kmol]	
		intrare	ieșire
1	NO	0,0354	0,0193
2	NO_2	0,0326	0,0493
3	O_2	0,0550	0,0510

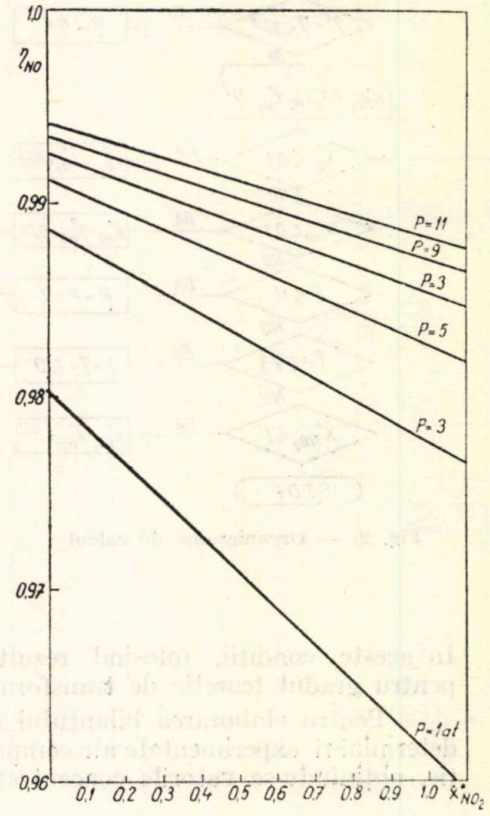


Fig. 5. — Influența raportului $x^0_{NO_2}$ asupra gradului de transformare teoretic la $x^0_{NO} = 0,03$, $x^0_{O_2} = 0,05$ și $T = 473°K$.

Gradul de transformare real s-a calculat din datele experimentale, prin intermediul relației:

$$\eta_{NO} = \frac{x^0_{NO} - x_{NO}}{x^0_{NO}\,(1 - 0{,}5\,x_{NO})}, \tag{9}$$

dedusă din ecuațiile de bilanț din tabelul 1.

Utilizînd datele experimentale din tabelul 2 și ecuația (9) se obține pentru gradul de transformare real:

$$\eta^{real}_{NO} = 0{,}472.$$

Prin urmare, în condițiile cercetate procesul se desfășoară departe de echilibru. Diferența mare dintre gradul de transformare teoretic și cel real, corelată cu influența puternică a mărimii $x^0_{NO_2}$ asupra gradului de transformare real, indică faptul că în condițiile cercetate viteza reacției inverse devine importantă atît datorită temperaturii ridicate cît și datorită prezenței NO_2 în masa de reacție inițială. În stabilirea modelului matematic al procesului va trebui să se ia în considerație o ecuație cinetică de tipul

$$-r_{NO} = k_1\,p^m_{NO}\,p^n_{O_2} - k_2\,p^l_{NO}, \tag{10}$$

fără a se neglija termenul al doilea din membrul drept. Analiza procesului pe baza modelului matematic astfel conceput, va permite luarea deciziilor necesare creșterii gradului de transformare real.

5. Concluzii

1. S-au stabilit ecuațiile algebrice de bilanț și ecuația echilibrului termodinamic pentru procesul industrial de oxidare a monoxidului de azot.

2. Ecuația echilibrului termodinamic s-a rezolvat pe un calculator FELIX C-256 în intervale mari de variație a parametrilor P, T, x^0_{NO}, $x^0_{O_2}$ și $x^0_{NO_2}$, obținîndu-se numeroase date inexistente în literatură, ce permit analiza procesului real la echilibru.

3. Pentru un reactor experimental dat s-au stabilit valorile gradului de transformare teoretic și real. Prin compararea acestor valori a rezultat necesitatea analizei procesului pe baza modelului matematic utilizînd o ecuație cinetică de tipul (10).

Notații

A, B, C, D — constante definite prin relațiile (6),
A_i — componente ale masei de reacție,
K_p — constanta de echilibru definită prin ecuația (7),
n_{A_i} — numărul de moli de component A_i,
x_{A_i} — fracția molară la un moment oarecare,
$x^0_{A_i}$ — fracția molară inițială,

$\dot{x}^0_{NO_2} = n^0_{NO_2}/n^0_{NO}$ — raport molar,
p_{A_i} — presiunea parțială a componentului A_i,
P — presiunea totală,
T — temperatura masei de reacție, [°K],
η_{NO} — gradul de transformare al oxidului de azot.

Primită la 26 martie 1974

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganic

BIBLIOGRAFIE

1. Araten Y., *New Fertilizer Materials.* N.D.C., London, 1968.
2. Bodenstein M., Z. Phys. Chem., **100**, 68 (1922).
3. Rao, Haugen, Chem. Eng. Progr. (Symp. Series), **48**, 110 (1952).
4. Solomon C. H., Hodges A. W., Brit. Chem. Eng., **8**, 551 (1963).
5. Seshadri D. N., Viswanath D. S., Kuloar N. R., A. I. Ch. E. J., **16**, *3*, 420 (1970).
6. Calistru C., Hagiu C., *Tehnologia acidului azotic.* Inst. polit., Iași, 1970.
7. Атрощенко В. И. и др., *Курс технологии связанного азота.* Изд. Химия, М., 1968, 286.
8. Blasiak E., *Tehnologia zwiazkow azotowich*, Vol. II, PWT, Warszawa, 1956.
9. Kerestes M., *Nitrogénipar.* M.K., Budapest, 1955, 253.

CONTRIBUTIONS TO THE MODELLING OF THE NITROGEN MONOXIDE OXIDATION PROCESS

I. The Theoretical and Real Balances Establishing

(Summary)

The balance algebric equations and thermodynamic equilibrium equation of the industrial process of nitrogen monoxide oxidation have been established. Using these equations, the variation of the theoretical transformation degree depending on pressure, temperature and the imput concentrations have been studied by solving thermodynamic equation on a FELIX — C-256 computer. Finally, the real oxidation degree obtained on an experimental reactor was compared to the theoretical transformation degree computed taking into account the same values of the parameters.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

D.C. 66.094.3 ; 547.53.6

INVESTIGATION OF THE OXIDATION OF 1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE IN ACETIC ACID MEDIUM

BY

A. D. STEFANOVA, PH. I. IOTOV and D. I. DIMITROV

1. The 1, 2, 4, 5-benzenetetracarbonic acid — pyromellitic acid (PMA) and its dianhydride (PMDA) are objects of constantly developing industrial production. In 1964 the units for the production of PMDA in USA were with capacity 200 t/year, in 1968—1 000 t/year, in GFR for 1965, 500 t/year. For 1970 the following firms had the corresponding productions: Du Pont De Nemours—1 820 t, Prinston Chem.—180 t, Veba Chemie (GFR) —500 t, Furukawa Electric (Japan) — 120 t [1], [2]. The development of their production is connected with their broad application for a variety of synthesis. They are used for the preparation of polymers of amidic, imidoamidic and imidoester type, characterized with their high heat resistivity and stability in respect to γ-radiation, for synthesis of fiber-yielding polymers plasticizers, adhesives, elctroinsulating varnishes etc. [3]. This rich variety of their application is combined with the relatively high price of PMDA at the international market (10,45 $/kg^2) and determines the hightened interest towards the creation of effective methods for their preparation.

2. A conventional method for the production of PMA is by vapour phase oxidation of 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene (durene), durene fractions and alkylbenzenes in presence of vanadium pentaoxide catalyst [4]. In the recent years appeared a number of reports concerned with the liquid phase oxidation of durene in polar solvent medium [5] ... [9],

The considerably higher catalytic activity of the Co catalysts in comparison of that of Mn and Pb catalysts, in respect of the oxidation of durene in acetic acid medium, was established in a previous paper [10].

This paper is concerned with the investigation of the catalytic activity of different Co catalytic systems and bromic promoters, and the derivation of the oxidation of durene with air at atmospheric preasure in acetic acid medium.

3. It was studied the catalytic activity of the following catalysts: cobaltous acetate tetrahydrate (*1*), cobaltic acetylacetonate (*2*), cobaltous acetylacetonate (*3*), cobaltous nicotinate (*4*), cobaltous stearate (*5*), cobaltous palmitostearate (*6*), manganous acetate tetrahydrate (*7*) and manganous acetates and cobaltous acetate mixed in a ratio 1 : 1. The concentration of all studied catalytic systems was constant, 6.32×10^{-6} mol.ml^{-1}. The accumulation of aromatic acids in the product was traced kinetically at intervals of 9×10^2 sec. By thin layer chromatography it was determined that the product consists of mono-, di-, three and traces of tetra-carbonic acids; as predominant were the first two components. The kinetic curves of accumulation of conditional benzenedicarbonic acids in moles/g of the product, are presented on Fig. 1. It is seen that the kinetic curves are

forming a relatively compact sheaf as highest catalytic activity is observed with the catalysts (*1*), (*2*), (*5*) and (*6*). Law is the efficiency exhibited by manganese acetate tetrahydrate (*7*), as the mixture of the two acetates is showing a definite increase in activity but in respect of $MnOAc_2.4H_2O$ only.

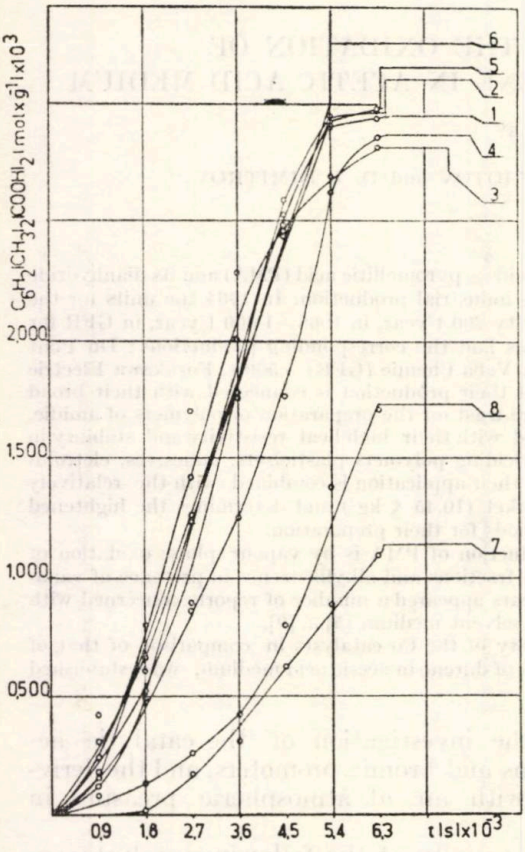


Fig. 1. — Kinetic curves of accumulation of conditional benzenedicarboxylic acid for the used catalytic system (the curves are marked in the text).

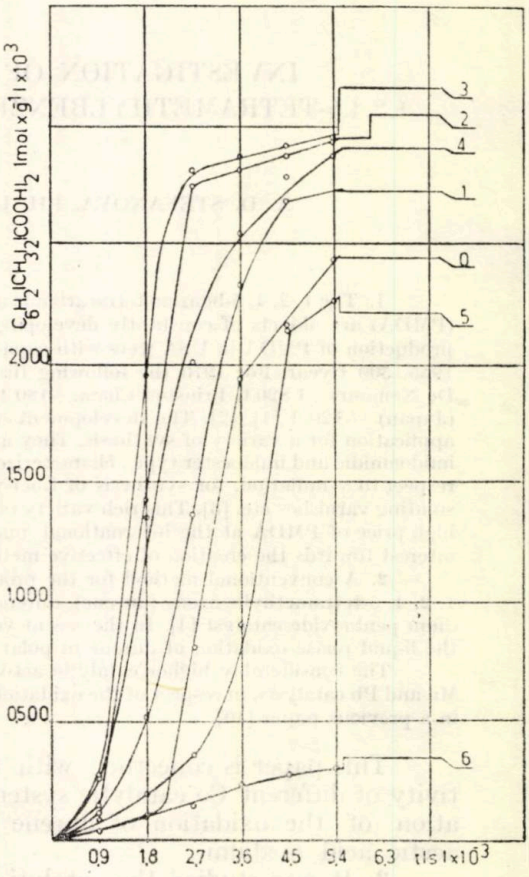
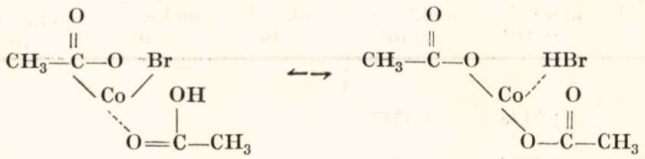


Fig. 2. — Kinetic curves of accumulation of conditional benzenedicarboxylic acid for the oxidation in presence of $CoOAc_2$ and the different bromic promoters (the curves are marked in the text).

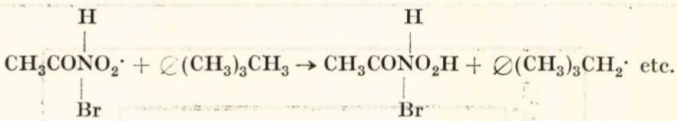
After evaluation of the catalytic efficiency of the investigated Co and Mn salts it was selected $CoOAc_2.4H_2O$ as a model catalyst in the studying of the effect of six bromic promoters: potasium bromide (*1*), ammonium bromide (*2*), N-bromacetamide-$CH_3CONHBr$ (*3*), N-bromosuccinimide NBS (*4*), cuprous bromide (*5*), phosphorous tribromide (*6*). The catalyst concentration was 8.04×10^{-6} mol.ml^{-1}, while the concentration of the promoters was

13.20×10^{-6} mol.ml^{-1}. It was taken in account that the ratio between Co and Br should be approximately 1 : 1, as in acetic acid medium a complex between them through the equilibrium [11]:



which was experimentally proved in a previous paper [12]. From Fig. 2 it results that the effective bromic promoters are : KBr, $CH_3CONHBr$, NH_4 Brand NBS (with zero is marked the curve of a experiment without promoter). The manifested effect of inhibition with PBr_3 is in agreement with the reported about other aromatic systems at corresponding concentrations of PBr_3 [13]. Highest efficiency was exhibeted with the used for the first time $CH_3CONHBr$. The following mechanism of promotion is probable, analogically to the one proposed already [13] for action of similar bromides :

$$CH_3CONHBr + O_2 \rightarrow CH_3CONHBrO_2\cdot$$



4. For the purpose ofd eriving the equation of the mathematical model of the maximal depth of oxidation of durene in acetic acid medium were employed $CoOAc_2.4H_2O$ and KBr. It was composed a simplex — latice plan [14], varring the following factors : durene concentration z_1, the catalyst concentration z_2, the promoter concentration z_3 (Fig. 3). With all experiments constant were the temperature 110°C, and the speed of feeding the air 950 l kg^{-1} h^{-1}.

The experiments were carried out by a matrix for the coded values of the variables presented on Table 1, while on Table 2 is presented the

Table 1

No.	z_1	z_2	z_3	y	$y_{exper.}$ mol.g$^{-1} \times 10^3$	$y_{calc.}$ after [1] mol.g$^{-1} \times 10^3$
1	1	0	0	y_1	2.385	2.385
2	0	1	0	y_2	2.825	2.825
3	0	0	1	y_3	2.754	2.754
4	0.500	0.500	0	y_{12}	2.606	2.606
5	0.500	0	0.500	y_{13}	2.893	2.893
6	0	0.500	0.500	y_{23}	2.976	2.976
7	0.333	0.333	0.333	y_{123}	2.446	2.446

Table 2

Factors	x_1 mol.l^{-1}	x_2 mol.l$^{-1}\times$ $\times 10^3$	x_3 mol.l$^{-1}\times$ $\times 10^3$	y' mol.g$^{-1}\times$ $\times 10^3$	y'' mol.g$^{-1}\times$ $\times 10^3$	$y=\frac{y'+y''}{2}$ mol.g$^{-1}\times$ $\times 10^3$	$y_{calc.}$ after [2] mol.g$^{-1}\times$ $\times 10^3$
Investigated interval		4.0148	4.0332				
3.7252 ... 7.4504		8.0296	8.0245				
Δx_i	3.7252	4.0148	3.9913				
No.	Matrix of planning for natural variables						
1	7.4504	4.0148	4.0332	2.396	2.374	2.385	2.385
2	3.7252	8.0296	4.0332	2.829	2.820	2.825	2.824
3	3.7252	4.0148	8.0245	2.753	2.755	2.754	2.752
4	5.5878	6.0222	4.0332	2.661	2.554	2.606	2.605
5	5.5878	4.0148	6.0288	2.896	2.890	2.893	2.891
6	3.7252	6.0222	6.0288	2.970	2.982	2.976	2.970
7	4.9669	5.3531	5.3636	2.429	2.462	2.446	2.443

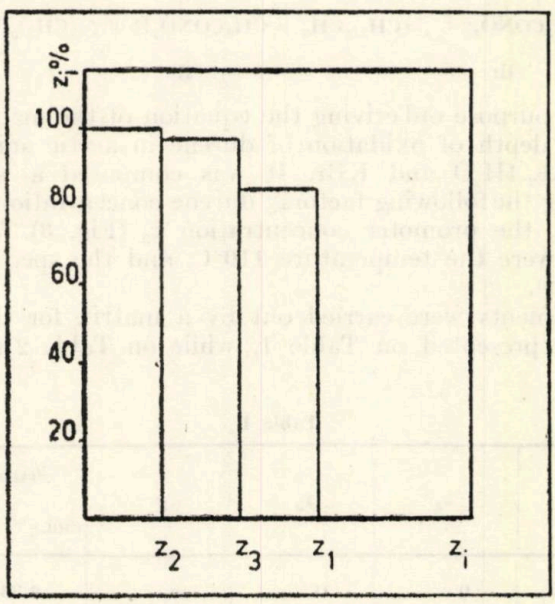


Fig. 3. — Linear evaluation of the parameters.

matrix of planning for the variables in natural values. The linear evaluation of the parameters in accordance with their influence on the depth of oxidation to conventional benzenedicarbonic acid.

When using a simplex-latice plan a model of the following kind is obtained:

$$(1) \qquad y = b_1 z_1 + b_2 z_2 + b_3 z_3 + b_{12} z_1 z_2 + b_{13} z_1 z_3 + b_{23} z_2 z_3 + b_{123} z_1 z_2 z_3.$$

The values of the coefficients of eq. (1) are the following:

$$b_1 = 2.385 \times 10^{-3}; \qquad b_{12} = 0.004 \times 10^{-3};$$
$$b_2 = 2.825 \times 10^{-3}; \qquad b_{13} = 1.294 \times 10^{-3};$$
$$b_3 = 2.751 \times 10^{-3}; \qquad b_{23} = 0.746 \times 10^{-3};$$
$$b_{123} = -11.766 \times 10^{-6}.$$

After standartizing the factors we obtain:

$$z_1 = \frac{x_1 - 3.7252}{3.7252}, \quad z_2 = \frac{x_2 - 4.0148 \times 10^{-3}}{4.0148 \times 10^{-3}}, \quad z_3 = \frac{x_3 - 4.0332 \times 10^{-3}}{3.9914 \times 10^{-3}}.$$

Hence the equation

$$(2) \qquad \bar{y} = \bar{b}_0 + \bar{b}_1 \bar{x}_1 + \bar{b}_2 \bar{x}_2 + \bar{b}_3 \bar{x}_3 + \bar{b}_{12} \bar{x}_1 \bar{x}_2 + \bar{b}_{13} \bar{x}_1 \bar{x}_3 + \bar{b}_{23} \bar{x}_2 \bar{x}_3 + \bar{b}_{123} \bar{x}_1 \bar{x}_2 \bar{x}_3,$$

obtained for natural values of the variables, will have the following coefficients:

$$\bar{b}_0 = 5.962028; \qquad \bar{b}_{12} = 0.795236;$$
$$\bar{b}_1 = -2.90349 \times 10^{-3}; \qquad \bar{b}_{13} = 0.878373;$$
$$\bar{b}_2 = -2.44653 \times 10^{-3}; \qquad \bar{b}_{23} = 780.815538;$$
$$\bar{b}_3 = -2.76902; \qquad \bar{b}_{123} = -197.10651.$$

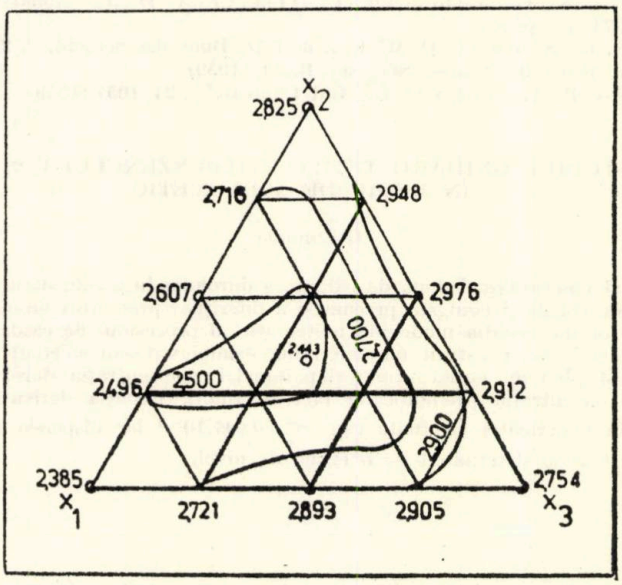


Fig. 4. — Lines of level of the derived mathematical model.

The dispersion of the experiment is $S_{\varepsilon}^2 = 0.047 \times 10^{-6}$, and the dispersion of the model, $S^2\{y\} = 0.0235 \times 10^{-6}\ \xi$, where ξ is determined from a contour map. The lines of level of the model are presented on Fig. 4.

5. The experiments were carried out on a standart periodically acting gas reactor of Radzitsky [15]. It was examined 1, 2, 4, 5-tetramethylbenzene — pure product of Koch § Light, in acetic acid medium — pure product of „Chemapol". The samples were analysed titrimetrically and by thin-layer chromatography. The used catalysts were dried before using by keeping them in a furnace for 45 min being first precristalyzed.

Received, August 30, 1974

Higher Institute of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria

REFERENCES

1. Соколов В. З., Кокс и химия, **12**, 6 (1965).
2. Klosowicz R., Polaczek P., Przem. Chem., **50**, *11*, 698 (1971).
3. Lee H., Stoffey D., Neville K., *New Linear Polymers*. McGraw Hill Book Co. New York, 1971.
4. Nobuto O., Repts. Govt. Chem. Industr. Res. Inst., **61**, *12*, 522 (1966).
5. Zimmershild W., US pat., cl 260—524, No 3 354 202, 21 Nov. 1967.
6. Köling G., BRD pat., No 1 183 068.
7. Димитров Д. И., Стефанова А. Д., Филлипов Л. А., Потов Ф. И., Туркаланов Р. А., Былг. пат. № 21 429, 20.9. 1972.
8. Nakayama T., Nakamura E., Nippon Kagaku Kaishi, *10* (1973).
9. Neri A., Roveri F., Ger. offen., 2 151 239, (Cl C 07c).
10. Dimitrov D. I., Stephanova A. D., Iotov Ph. I., Report at the second science technical conference on „Neft i Khimia", Burgas, 25—27 oct. 1973.
11. Kamiya Y., Tetrahedron, **22**, 2029 (1966).
12. Stefanova A. D., Iotov Ph. I., Dimitrov D. I., Monatshefte für Chemie (1974) (in print).
13. Ivanov S. K., Shopov D. M., C. r. de l'Ac. Bulg. des Sci., **24**, *2*, 219 (1971).
14. Sheffe H, Roy J., Statist. Soc., ser, B, **20**, (1959).
15. Radzitsky P. T., Brändl G., Ind. Chim Belg., **24**, 1051 (1959).

STUDIUL OXIDĂRII TETRAMETILBENZENULUI 1, 2, 4, 5 ÎN MEDIU DE ACID ACETIC

(Rezumat)

S-a studiat cinetic faza lichidă de oxidare a durolului în mediu de acid acetic, în prezența sărurilor de cobalt și mangan, precum și a diferiților promotori bromici.

Pentru a obține ecuația modelului matematic al procesului de oxidare a durolului în mediu de acid acetic s-a construit un plan latice—simplex și s-au efectuat un număr de experiențe. În acest plan au variat următorii parametri: concentrația durolului, concentrația catalizatorului, concentrația promotorului (activatorului). Ecuația derivată este adecvată întrucît dispersia experienței efectuate este $S_{\varepsilon}^2 = 0{,}047.10^{-6}$ iar dispersia modelului $S^2(y) = 0{,}0235.10^{-6}\ \xi$, ξ fiind determinat pe o curbă de nivel.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XX (XXIV), Fasc. 3–4, 1974
Secția II
CHIMIE

D.C. 66.095.6: 678.76

CONTRIBUTION TO THE SYNTHESIS AND POLYCONDENSATION OF 4-NITRO-2-ACETYL-BENZIMIDAZOLE

BY

MARIA DUMITRIU and MARCEL POPA

1. Introduction

In the series of organic semiconductors the properties are determined by the nature of the aromatic rings, but they may be modified as a function of the groups binding these rings and the position and nature of the substituents in rings.

Polymers have been prepared and studied containing aromatic rings fixed on the alternate double bonds chain, such as poly-phenylacetylenes [1]...[5], poly-ethynylacenaphthenes [6], poly-ethynylphenanthrenes [7], poly-ethynylnaphthalenes [8], [9], poly-ethynylanthracenes [10], as well as polymers containing certain substituents in the rings attached to the chain [11], [12].

In previous papers acetylenic polymers having benzimidazole ring in the chain poly-benzimidazolylacetylenes (poly-BIA) [13] and substituted poly-benzimidazolylacetylenes as poly-methyl-benzimidazolylacetylenes (poly-MBIA) [14] and poly-nitro-benzimidazolylacetylenes (poly-NBIA) [15], have been synthesised by polycondensation.

In the present paper the influence of nature and position of substituents in benzimidazole ring on the polycondensation capacity as well as the electrophysical properties of the obtaining polymers is studied.

2. Theoretics

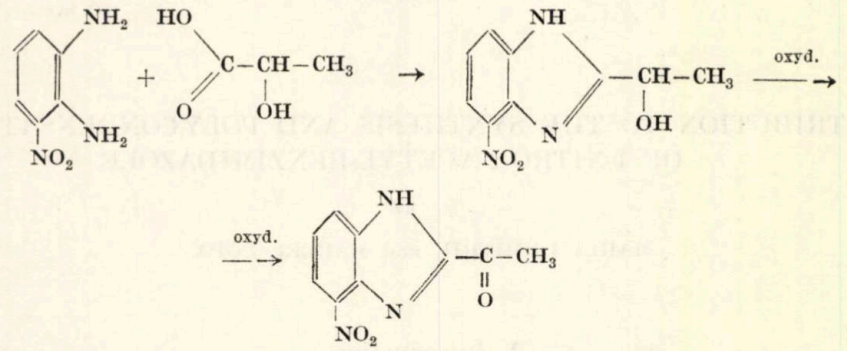
2.1. Synthesis of the Monomer

Synthesis of the benzimidazole derivatives is reported in literature starting from *o*-phenylene-diamine [16].

To introduce the acetyl residue in the position 2 of the benzimidazole ring the condensation is applied of *o*-phenylenediamine with lactic acid followed by oxydation of the secondary alcoholic group [17].

Starting from 4-nitro-phenylene-diamine 1,2 and passing through the two steps the 5(6)-nitro-2-acetyl-benzimidazole [18] was obtained; the same product resulted after the nitration of 2-(α-hydroxy-ethyl)-benzimidazole followed by the secondary alcoholic group oxidation as well as by nitrating 2-acetyl-benzimidazole [15].

In order to obtain the 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole isomer we started from 3-nitro-phenylene-diamine 1,2 which was condensed with lactic acid giving 4-nitro-2-(α-hydroxy-ethyl)-benzimidazole that might be converted by oxydation into 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole as shown below:



The physical constants found, the elemental analysis as well as the spectral measurements may be taken as evidence of the 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole formation (Table 1).

Table 1

Analysis for some Benzimidazole Derivatives

Compound	Melting point °C	Analisis					
		C [%]		H [%]		N [%]	
		calc.	found	calc.	found	calc.	found
4-Nitro-2-acetyl-benzimidazole	215	52.68	52.63 52.69	3.44	3.49 3.47	20.48	20.69 20.71
4-Nitro-2-(α-hydroxy-ethyl)-benzimidazole	165	52.3	52.2 51.95	4.35	4.39 4.37	20.39	20.32 20.30

The IR spectra recorded by using KBr pellets (Fig. 1) show the absorption bands characteristic of the 2- and 4-substituted benzimidazoles at 760 cm^{-1} and 1 420...1 430, 685...700 cm^{-1}, respectively, atributable to the C—H out of plane vibration [19], [20].

The absorptions at 1 540 and 1 350 cm^{-1} are due to the νNO_2 valence vibration in aromatic nitro-derivatives [21].

The absorption band at 1 700 cm^{-1} in IR spectrum of 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole is typical for the ketone group. This band is absent in the 4-nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole, which show instead an absorption maximum at 1 235 cm^{-1} characteristic of the secondary alcoholic group in α, β-unsaturated alcohol [17], [20], [21]. In addition to the other bands characteristic of benzimidazoles [17], [20]...[22], an absorption may by noticed at 3 300 cm^{-1} which is assigned to the N—H band.

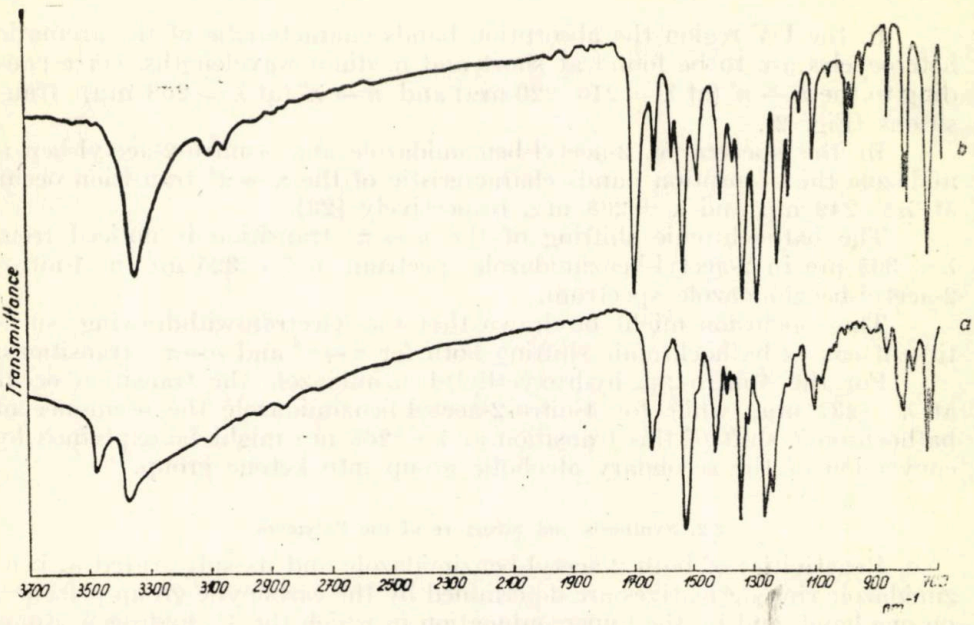


Fig. 1. — Infrared spectra of benzimidazoles: *a* — 4-nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole, *b*—4-nitro-2-acetyl-benzimidazole.

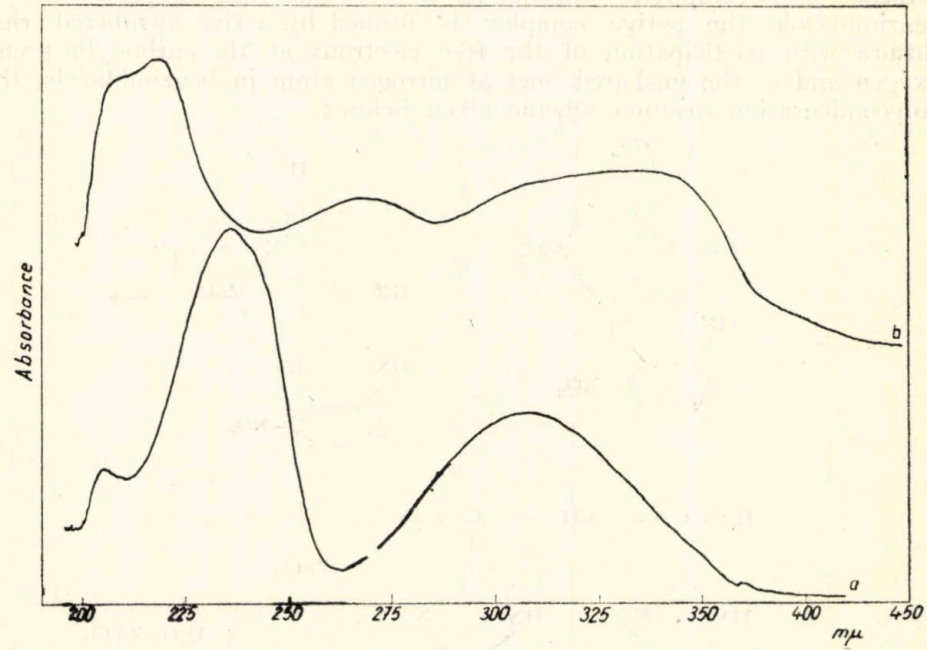


Fig. 2. — Ultraviolet spectra of benzimidazoles: *a*—4-nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole, *b*—4-nitro-2-acetyl-benzimidazole.

In the UV region the absorption bands characteristic of the aromatic heterocycles are to be found at short and medium wavelengths, corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ (at $\lambda = 210$, 220 mμ) and $n \rightarrow \lambda^*$ (at $\lambda = 268$ mμ) transitions (Fig. 2).

In the spectra of 2-acetyl-benzimidazole and 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole the absorption bands characteristic of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition occur at $\lambda = 242$ mμ and $\lambda = 268$ mμ, respectively [23].

The bathochromic shifting of the $n \rightarrow \pi^*$ transition is noticed from $\lambda = 305$ mμ in 2-acetyl-benzimidazole spectrum to $\lambda = 325$ mμ in 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole spectrum.

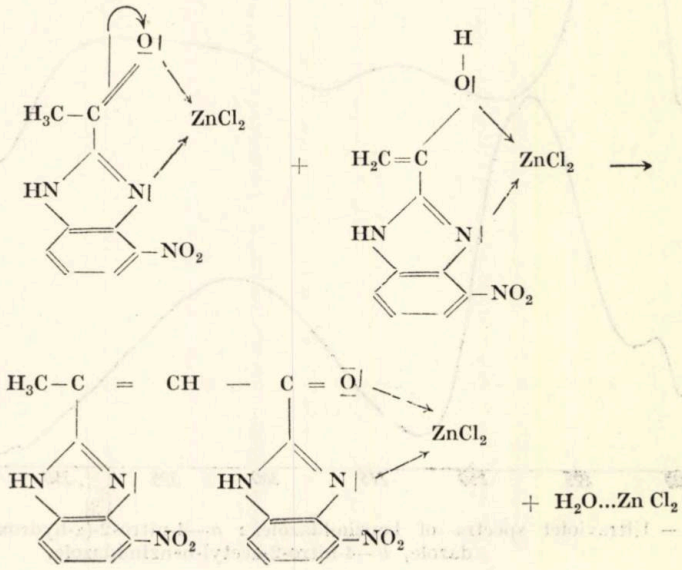
The conclusion might be drawn that the electron-withdrawing substituent causes bathochromic shifting both for $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions.

For the 4-nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole the transition occur at $\lambda = 237$ mμ; while for 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole the occurence of bathochromic shift of this transition at $\lambda = 268$ mμ might be explained by conversion of the secondary alcoholic group into ketone group.

2.2. Synthesis and Structure of the Polymers

Reactivities of both 2-acetyl-benzimidazole and its substituted in benzimidazole ring derivatives are determined by the carbonylic group presence, on one hand, and by the hyperconjugation in which the C_α hydrogen atoms are involved, on the other hand.

Taking into account the features of the aldo-crotonic reactions in the presence of electrophylic reagents as well as fact that in case of acetyl-benzimidazole the active complex is formed by a five membered ring closure with participation of the free electrons at the carbonylic group oxygen and of the unshared ones at nitrogen atom in benzimidazole, the polycondensation reaction scheme given below:



The catalytic action of zinc chloride consists in the carbonylic group activation by complexing and in enolic structure formation by means of the hydrogen atoms on C_α which are able to react leading to complex dimer. The reaction continues at the presence of carbonylic groups in dimermolecules which react electrophylically with another 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole molecule converted by zinc chloride into enole which results in growing the chain with conjugated polyene structure.

The polycondensation was carried out in sealed tube under argon. A series of soluble and insoluble poly-4-nitro-benzimidazolyl-acetylenes (poly-4 NBIA) was obtained at a constant monomer to catalyst ratio and temperatures varying between 200°...300°C, for reaction times of 1...15 hours.

By working at different temperatures and constant monomer to catalyst ratio and reaction time, the temperature influence on the polycondensation was followed. The amount of insoluble polymer was found to increasing temperature. The highest conversions listed in Table 2 were obtained at ketone to catalyst mole ratio of 1/0,4.

Table 2

The Temperature Influence on the Polycondensation

Mole ratio ketone/cat. mol	Time h	Temperature °C	Conversion	
			P. s. (%)	P. i. (%)
1/0.4	10	230	74.64	12.84
1/0.4	10	250	56.32	29.55
1/0.4	10	300	—	78.7

The structures of the polymers have been elucidated by means of intrinsic viscosity and IR spectral measurements.

The IR spectra of poly-4-nitro-2-acetyl-benzimidazolylacetylenes (poly-4 NBIA) show the absorption characteristic of the conjugated double bounds system at 1 620 cm^{-1} (Fig. 3). The absorption characteristic of the 2- and 4- substituted benzimidazole ring are present at 745 and 830 cm^{-1}, respectively [20].

The absorption of the NO_2 group are to be found at 1 520 and 1 350 cm^{-1}. The absorption within the 3 100...3 500 cm^{-1} range are atributable to the N—H valence vibration. The spectra of the insoluble polymers show wide superimposed bands, which may often be noticed in cases like this.

The viscosity of poly-4 NBIA was measured at four different concentrations in dimethylformamide. For the soluble polymers obtained at 230° and 250°C the η_{sp}/conc. ratio was ploted versus concentration (Fig. 4).

By extrapolation the intrinsic viscosities were obtained which varied within the 0.320...0.340 dl/g range.

By measuring the electrical resistances at several temperatures on pellets pressed at pressures of about 10 t/cm^2 the electric conductivities

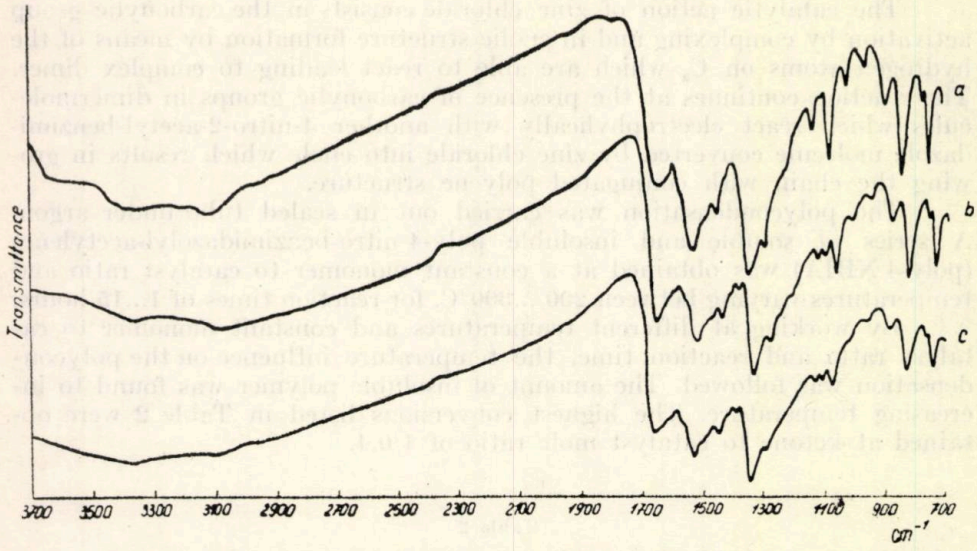


Fig. 3. — Infrared spectra of poly-4-nitro-benzimidazolyl-acetylenes: *a*, *b* — polymer soluble obtained at 230° and 250°C, *c* — polymer insoluble obtained at 300°C.

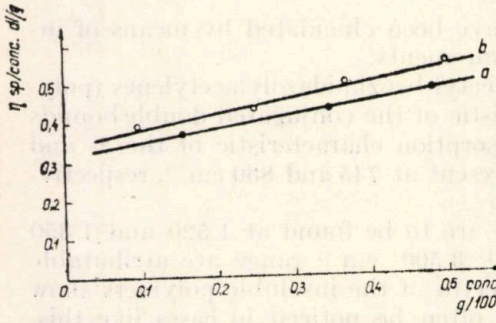


Fig. 4. — Viscosity of poly-4-nitro-benzimidazolyl-acetylenes: *a* — polymer soluble obtained at 230°C, *b* — polymer soluble obtained at 250°C.

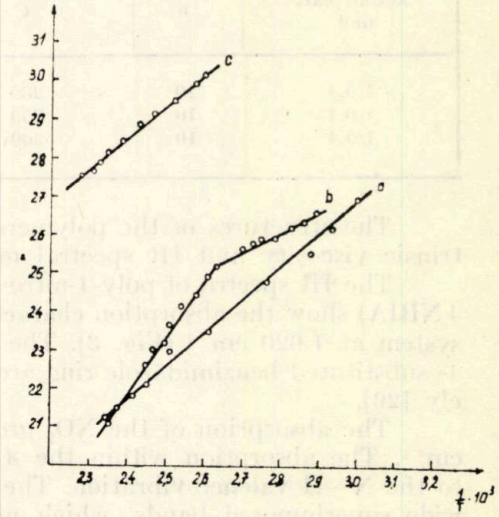


Fig. 5. — Conductivity as a function of temperature: *a*, *b*—polymer soluble obtained at 230° and 250°C, respectively, *c* — polymer insoluble obtained at 300°C.

have been determined. The resistivity was found to decrease with increasing temperature. Table 3 lists the values of specific resistivity at several temperatures.

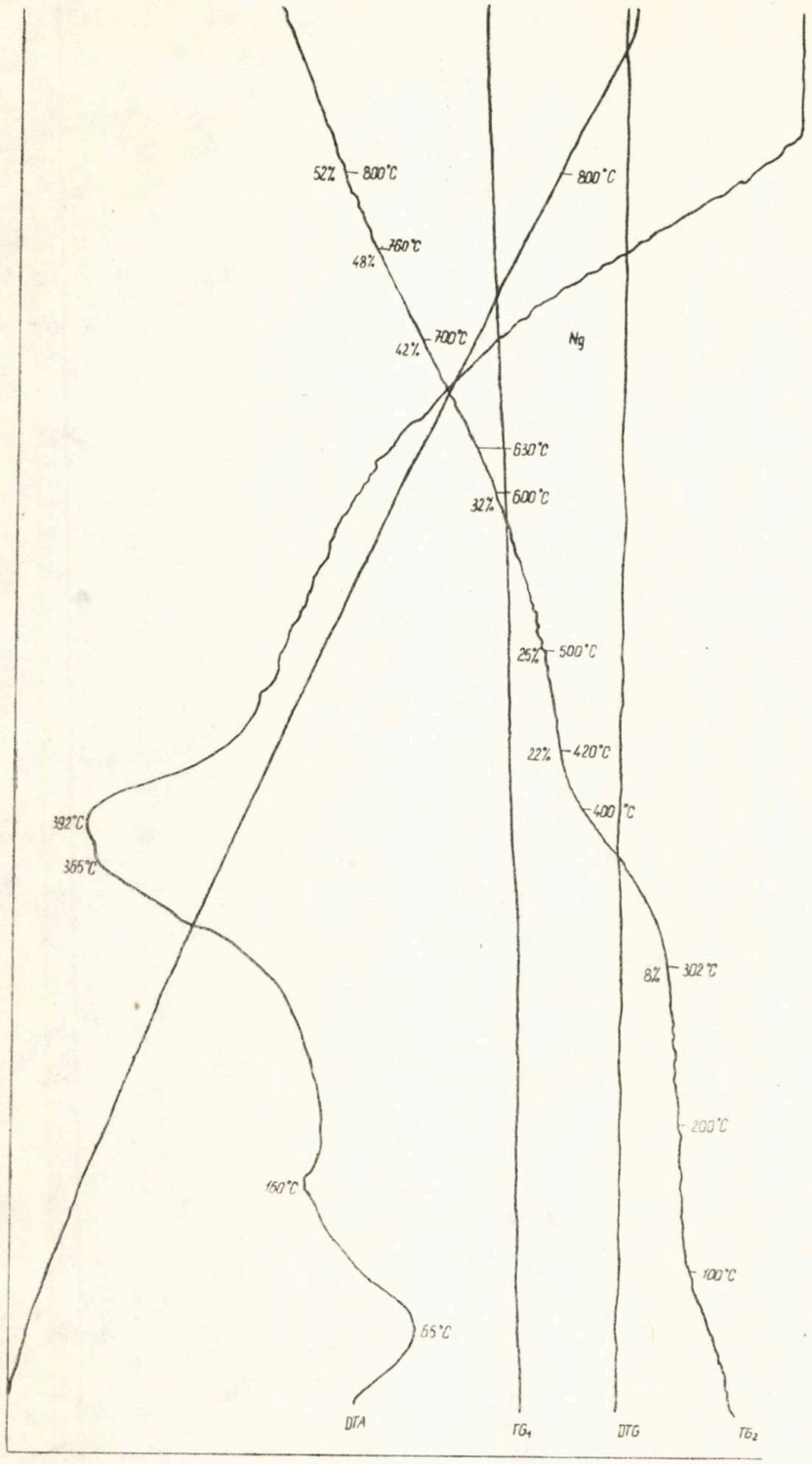


Fig. 6. — Differential thermal analysis curves for poly-4 NBIA soluble obtained at 250°C.

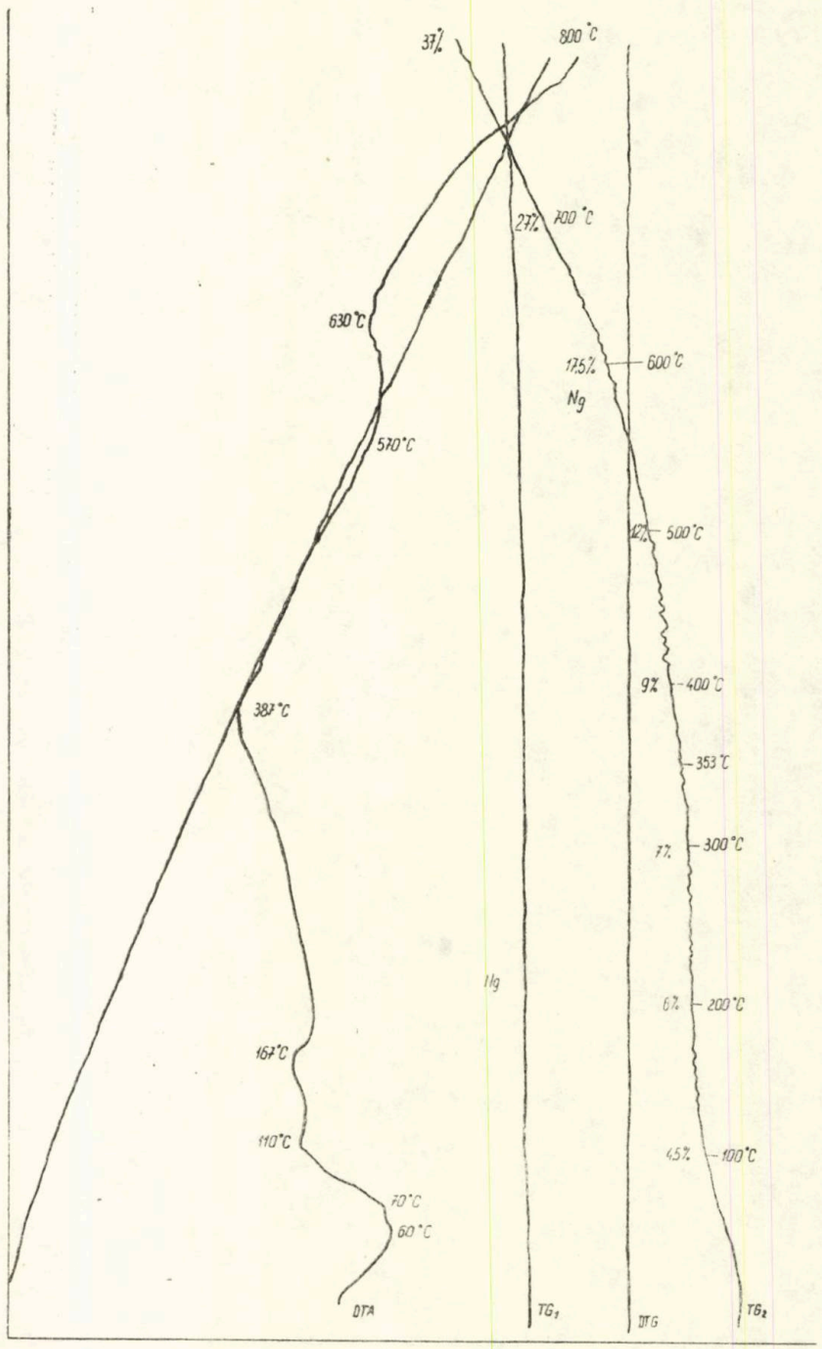


Fig. 7. — Differential thermal analysis curves for poly-4 NBIA insoluble.

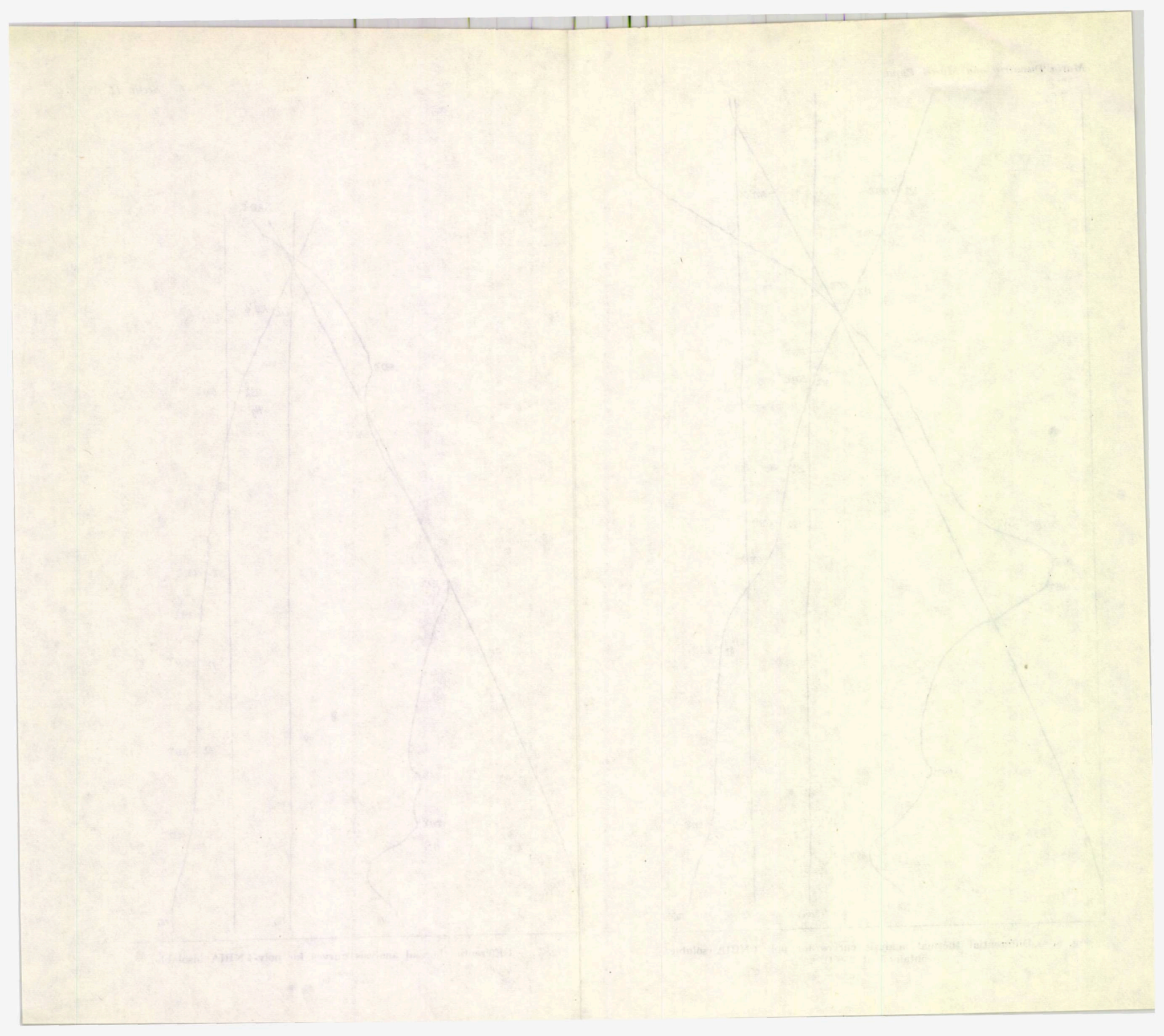


Table 3

Values of Specific Resistivity

Polymer soluble				Polymer insoluble	
obtained at 230°C		obtained at 250°C		obtained at 300°C	
Temp. °C	Specfic resistivity Ω cm	Temp. °C	Specific resistivity Ω cm	Temp. °C	Specific resistivity Ω cm
60.6	5.67×10^{11}	72.4	3.65×10^{11}	112.2	1.21×10^{13}
68.2	2.58×10^{11}	76.6	3.31×10^{11}	114.3	1.10×10^{13}
74.6	1.27×10^{11}	80.8	2.64×10^{11}	124.8	6.6×10^{12}
89.0	6.05×10^{10}	85.0	1.98×10^{11}	131.1	4.8×10^{12}
110.2	1.52×10^{10}	89.2	1.72×10^{11}	137.4	3.7×10^{12}
135.4	9.84×10^{9}	93.4	1.58×10^{11}	145.8	2.4×10^{12}
147.0	3.79×10^{9}	97.6	1.38×10^{11}	150.0	1.9×10^{12}
152.2	2.43×10^{9}	101.8	1.78×10^{11}	156.3	1.3×10^{12}
		106.0	8.61×10^{10}	160.5	1.1×10^{12}
		110.2	6.62×10^{10}	164.7	0.97×10^{12}
		114.4	4.41×10^{10}		
		120.6	3.31×10^{10}		
		124.0	2.12×10^{10}		
		127.0	1.19×10^{10}		
		131.3	9.95×10^{9}		
		135.4	6.62×10^{9}		
		147.0	2.32×10^{9}		
		152.2	1.46×10^{9}		

The polymer were compressed into discs ; diameter — 13.2 mm, thickness — 0.18 ; 0.20 ; 0.06 cm.

The exponential law of semiconductors was found to hold [24], [25]:

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\Delta E/2kT} .$$

Fig. 5 shows the electroconductivity plotted as a function of temperature for both the soluble and insoluble poly-4 NBIA.

The energy of activation was calculated from the linear relationship between ln δ and $1/T.10^3$; the found values are given in Table 4.

Table 4

Semiconducting Properties. Activation Energies for Poly-4-nitro-benzimidazolyl-acetylenes

Polymer	Temperature range °C	ΔE eV	Kink temp. °C
Soluble obtained at 230°C	60.6...152.2	1.475	—
Soluble obtained at 250°C	72...110 110...152	0.941 2.54	106
Insoluble obtained at 300°C	112,2...164.7	1.51	—

The thermostability of poly-4 NBIA have been determined by thermodifferential analysis. Polymers were heated in air at a heating rate of 10°C over the 20°...900°C range (Fig. 6, 7). The polymers are noticed to be thermostable showing unsignificant weight losses up to 300°C, caused by the removal of water and polar solvent (DMF) retained by polymer.

Some properties of the polymers obtained by polycondensation of 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole are given in Table 5.

Table 5

Synoptic Table with some Properties of Poly-4-NBIA

Reaction temperature °C	Intrinsic viscosity $[\eta]$ dl/g	ATG weight lost %				Wave number of IR absorption cm^{-1}
		300°C	400°C	600°C	800°C	
250	0.340	8	22	32	52	1 620, 3 100 745, 830 1 520, 1 350
300	—	7	9	17.5	37	1 620, 3 100 745, 830 1 520, 1 350

3. Experimental

a) *4-Nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole*

10 g (0.065 moles) of 3-nitro-phenylene-diamine 1,2, 10 g of lactic acid and 60 cm^3 of 4 N HCl are refluxed for an hour. After cooling the product was filtered off. A light red precipitate separates from filtrate after ammonia is added, which is recrystallised from water. The pure product, melting at 165°C, is obtained in a 70% yield.

b) *4-Nitro-2-acetyl-benzimidazole*

3 g (0.016 moles) of 4-nitro-2-(α-hydroxyethyl)-benzimidazole solved in 20 cm^3 of glacial acetic acid are heated at 60°C. A solution of 2 g chromic anhydride in 7 cm^3 water and 10 cm^3 glacial acetic acid are then added dropwise. The reaction mixture is then refluxed for an hour. The obtained liquid is poured into cold water and the mineral insoluble salts are removed by filtration. The product in filtrate is extracted in chloroform. After drying on anhydrous sodium sulfate the chloroform is removed by distillation, the remaining product being then recrystallised from benzene. The pure product is thus obtained (m. p. = 210°C) in a 60% yield. The IR spectrum shows an absorption band at 1 700 cm^{-1} cm^{-1} (C=O).

c) *The Polycondensations*

Were carried out in sealed tube under argon. A series of soluble and insoluble poly-4 NBIA was obtained. To remove the unreacted monomer the soluble fraction was purified by dissolution in DMF and precipitation with water followed by repeated washings with hot water and alcohol. The purification was repeated till the constant weight of the polymer and complete removal of catalyst ions in the washing water (qualitative test with dithizone

and nitrate silver respectively for zinc and chlorine ions); the insoluble fractions was extracted in hot water in Soxlet apparatus till the complete removal of the catalyst.

The soluble polymer obtained as a dark brown powder, melts between 280...285°C; the insoluble one is black and does not melt up 350°C.

4. Conclusion

1. A new synthesis is reported of 4-nitro-2-acetyl-benzimidazole. The product is then characterized by means of IR and UV spectral measurements.

2. The polycondensation carried out in the presence of zinc chloride resulted in a series of poly-nitro-benzimidazolyl-acetylenes (poly-4 NBIA); the IR spectra confirmed the assumed polymer structure.

3. The electrophysical properties place the poly-4 NBIA among the semiconducting polymers (the specific conductivity is of $10^{-13}...10^{-9}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ order of magnitude). The exponential relationship between temperature and conductivity is found to hold. The activation energy varies between 0.941...2.45 eV.

4. The semiconducting properties better than those of polybenzimidazolyl-acetylenes [13] confirm the assumption that nitric group as a substituent in heterocyclic may improve the electrophysical properties.

5. The polymers exhibit thermostability under oxidative conditions above 400°C.

6. The obtained poly-4 NBIA have intrisic viscosities of 0.320...0.340 dl/g.

Received, December 6, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Okamoto Y., Gordon A., Movsovicius F., Hellman H., Brenner W., Chem. Ind., 2004 (1961).
2. Коршак В. В., Полякова А. М., Суткова М. Д., Высокомол. Соедин., *2*, 1246 (1960).
3. Champetier G., Martynoff M., C. R. Ac. Sci., Paris, **252**, 633 (1961).
4. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Plaste und Kautschuk, **15**, 84 (1968).
5. Simionescu Cr., Vasiliu S., Plaste und Kautschuk, **18**, 4, 260 (1971).
6. Simionescu Cr., Păstrăvanu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 567 (1974).
7. Simionescu Cr., Păstrăvanu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 567 (1974).
8. Полякова А. М., Суучкова М. Д., Коршак В. В., Нефтихимия, 4, *5*, 747 (1964).
9. Wiley R., Lee J., J. Macromol. Sci. Chem., **5**, 507 (1971).
10. Michel R. H., J. Polym. Sci., A-1, **5**, *4*, 920 (1967).
11. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Lixandru T., Dărîngă M., Simionescu B., Vâță M., European Polym. J., **8**, 719 (1972).
12. Lixandru T., Dumitrescu Sv., Deneș F., Simionescu B., Vâță M., R.G.C.P., **48**, 193 (1971).
13. Simionescu Cr., Dumitriu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 91 (1974).

14. Simionescu Cr., Dumitriu M., Bull. Acad. Polon Sci., Sér. Sci. Chim., **22**, 765 (1974).
15. Dumitriu M., Simionescu Cr., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., (in press).
16. Phillips M., J. Chem. Soc., 2393 (1928).
17. Cheeseman G. W. H., J. Chem. Soc., 4645 (1964).
18. Ozegowscki W., J. Prak. Chem., **29**, 18—25 (1965).
19. Allinger N. L., Cava M. P., de Jonge D. C., Johnson C. R., Lebel N. A. , St. Stevens C. L., *Organic Chemistry*. New York, 1972.
20. Raliger D. J., Jouliié M. M., J. Org. Chem., **29**, 476 (1964).
21. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966, 396.
22. Morgan K. J., J. Chem. Soc., 2343 (1961).
23. Comăniță E., Ghirvu C., Dumitriu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. (in press).
24. Pohl H. A., Chartoff R. P., J. Polym. Sci., A-2, 2787 (1964).
25. Heleskivi J., Löfgren B., J. Polym. Sci,. A-2, **10**, 747 (1972).

CONTRIBUȚII LA SINTEZA ȘI POLICONDENSAREA 4-NITRO-2-ACETIL-BENZIMIDAZOLULUI

(Rezumat)

Se sintetizează 4-nitro-2-acetil-benzimidazolul care poate da reacții de policondensare crotonică în prezența clorurii de zinc. Structura monomerului și polimerilor obținuți este studiată prin analiză chimică și spectrală în domeniul ultraviolet și infraroșu. Polimerii obținuți prezintă proprietăți de semiconductori organici, sînt termostabili și au vîscozitatea intrinsecă cuprinsă între 0,320...0,340 dl/g.

Nr. coli tipar 5

Tiparul executat de Întreprinderea poligrafică Iași, str. V. Alecsandri nr. 6 sub comanda 380
Republica Socialistă România